

Über Reaktionen
von Nickel-(0)-Verbindungen
sowie Bis (π -allyl) nickel mit Diazomethan

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Dragan Uvalić
aus Beograd

1969





Digitized by the Internet Archive
in 2026



Über Reaktionen
von Nickel-(0)-Verbindungen
sowie Bis (π -allyl) nickel mit Diazomethan

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum



von
Dragan Uvalić
aus Beograd

1969



Referent: Prof. Dr. G. Wilke
Korreferent: Prof. Dr. H. Musso
Tag der mündlichen Prüfung: 17. Nov. 1969

Die vorliegende Arbeit wurde im
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim-Ruhr ausgeführt.

Dem Direktor des Instituts,

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Günther W i l k e ,
meinem verehrten Lehrer,

danke ich vielmals für das meiner Arbeit entgegengebrachte
Interesse, für wertvolle Anregungen und seine mir stets
gewährte freundliche Unterstützung.

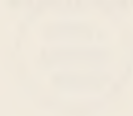
Herrn Dr. Borislav Bogdanović möchte ich herzlich für die
Einführung in das Arbeitsgebiet und viele Anregungen Dank
sagen.

THE AMERICAN PEOPLE ARE
THEY HAVE BEEN THE
IN THE AMERICAN PEOPLE

THE AMERICAN PEOPLE ARE

THEY HAVE BEEN THE
IN THE AMERICAN PEOPLE

THE AMERICAN PEOPLE ARE
THEY HAVE BEEN THE
IN THE AMERICAN PEOPLE



THE AMERICAN PEOPLE ARE
THEY HAVE BEEN THE
IN THE AMERICAN PEOPLE

Für die Vermessung und Interpretation der Massen-, Infrarot-, Raman- und ^1H -NMR-Spektren, sowie für die gaschromatographischen Analysen danke ich den Herren Dr. D. Henneberg, Dr. E.G. Hoffmann und Dr. G. Schomburg und ihren Mitarbeitern.

For the purpose of the investigation, the following
data were collected, which are the results of the
investigation. The data are as follows:

Meiner Mutter

I n h a l t s ü b e r s i c h t

=====

	<u>Seite</u>
 <u>Allgemeiner Teil</u>	
I. Einführung	1
II. Bekanntes über Reaktionen von Metallverbindungen mit Diazomethan	5
III. Reaktion von $[(C_6H_{11})_3P]_2NiC_2H_4$ mit Diazomethan und Diphenyldiazomethan	10
A. Reaktion bei $-78^\circ C$ - Nachweis eines $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-CH_2N_2$ bzw. Diphenyldiazomethan-Komplexes	10
B. Katalytische Zersetzung des Diazomethans durch das $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-C_2H_4$ bei $20^\circ C$	16
IV. Reaktion des $[(C_6H_5)_3P]_4Ni$ mit Diazomethan	19
V. Reaktion der stereoisomeren Cyclododeka-(1,5,9)triennickel(0)-Komplexe mit Diazomethan	25
VI. Reaktion von Diazomethan mit Tris[bicyclo-(2,2,1)hepten-2]nickel	34
VII. Reaktion von Diazomethan mit Bis(π -allyl)-nickel	36
Zusammenfassung	53



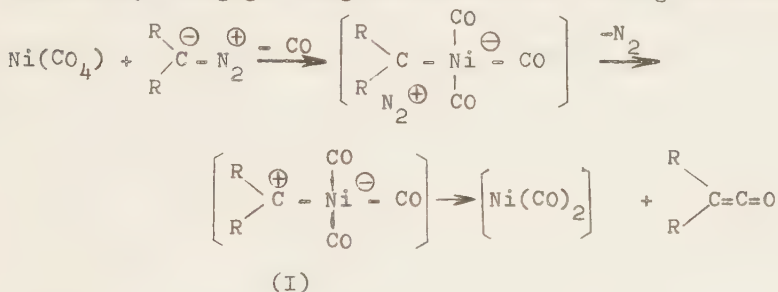
Experimenteller Teil

I.	Allgemeine Hinweise	56
II.	Darstellung und Reinigung der Ausgangsstoffe	56
III..	Analysenverfahren	
	A. Bestimmung des Nickelgehaltes	57
	B. Bestimmung des Diazomethans	61
IV.	Apparatur für die Zugabe von Diazomethan in einem geschlossenem System	58
V.	Verdrängung des Äthylens aus $[(C_6H_{11})_3P]_2^-$ Ni- C_2H_4 mit Diazomethan bzw. Diphenyldiazo- methan bei $-78^\circ C$	59
	A. Verdrängung mit Diazomethan	59
	B. Verdrängung mit Diphenyldiazomethan	60
VI.	Nachweis des komplexgebundenen Diazomethans durch Verdrängung mit Kohlenoxyd	61
VII.	Nachweis des komplexgebundenen Diazomethans durch Verdrängung mit Triphenylphosphit	67
VIII.	Verhalten des überschüssigen Diazomethans in Gegenwart des $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-CH_2N_2$ bei $-78^\circ C$	67
IX.	Thermische Zersetzung von $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-CH_2N_2$ und $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-(C_6H_5)_2CN_2$	69
X.	Durch Bis(tricyclohexylphosphin)äthylennickel katalysierte Zersetzung von Diazomethan bei $-20^\circ C$	70

XI.	Zersetzung des Diazomethans katalysiert durch das $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-C_2H_4$ in Gegenwart von Cyclohexen	72
XII.	Durch $[(C_6H_5)_3P]_2Ni$ - katalysierte Zersetzung von Diazomethan	73
XIII.	Verdrängung des $(C_6H_5)_3P$ aus $[(C_6H_5)_3P]_4Ni$	80
XIV.	Reaktion der Cyclododeka(1,5,9)triennickel-Komplexe mit Diazomethan	81
XV.	Reaktion von Tris(bicyclo(2,1,2)hepten-2-nickel mit Diazomethan	88
XVI.	Reaktion von Diazomethan mit Bis(π -allyl)-nickel bei 20°C	91
XVII.	Reaktion von Bis(π -allyl)nickel mit überschüssigem CH_2N_2 bei -78°C	91
	Bedingungen bei den GC-Analysen	92
	Literaturverzeichnis	93

I. Einführung

Die ersten Untersuchungen über die Reaktivität einer Nickel(0)-Verbindung - Nickelcarbonyl - gegenüber Diazoverbindungen wurden von Rüchardt und Schrauzer ¹⁾ im Jahre 1960 beschrieben. Die Autoren stellten fest, daß Diazoalkane durch katalytische Mengen Nickelcarbonyl zersetzt werden, mit überschüssigem Nickelcarbonyl hingegen reagieren sie unter Bildung von Ketenen:



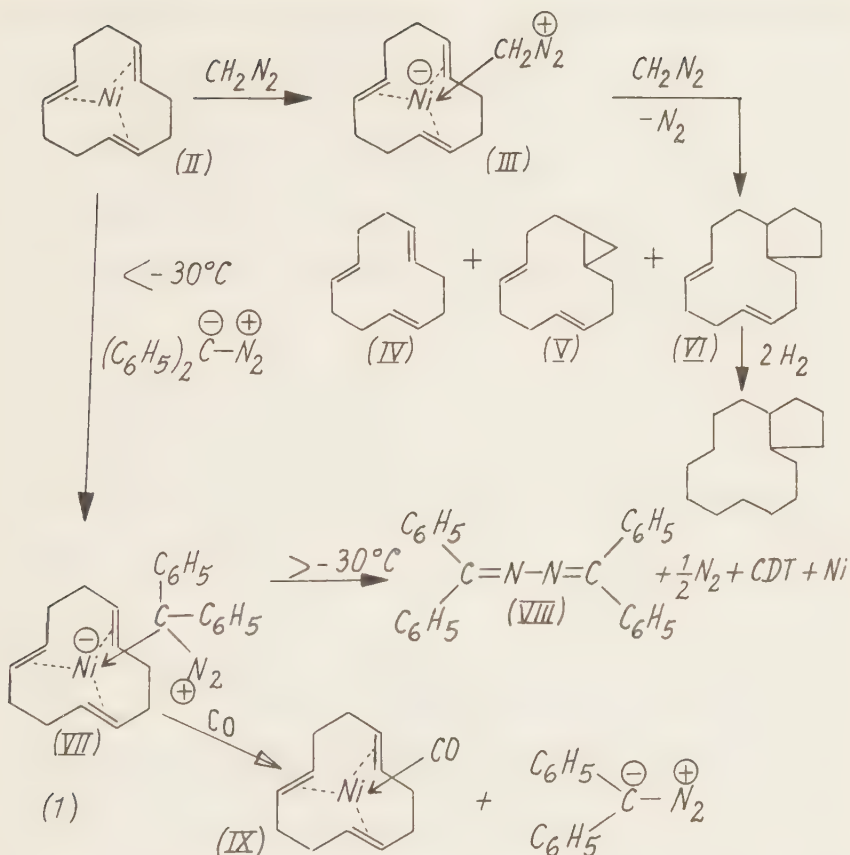
Die Carbonylierung eines Carbens soll dabei innerhalb eines Nickelcarbonyl-carben-Komplexes (I) stattfinden.

Nach der Methode von G. Wilke und Mitarbeitern ^{2) 3) 4)} lassen sich Nickel(0)-Verbindungen allgemein durch Reduktion zweiwertiger Nickelsalze mit aluminiumorganischen Verbindungen in Gegenwart geeigneter Komplexbildner darstellen. Auf diese Weise sind zahlreiche z.T. hochreaktive Nickel(0)-Verbindungen mit Olefinen, Phosphinen bzw. Olefinen und Phosphinen als Liganden zugänglich geworden. Im Rahmen von Untersuchungen

über das Verhalten des tr, tr, tr-Cyclododecatrien(1,5,9)nickel (II) (ttt-CDTNi) ⁺⁾ gegenüber Elektronendonatoren untersuchten G. Wilke und B. Bogdanović (1961) ⁴⁾ die Reaktivität dieses Komplexes gegenüber Diazomethan. ttt-CDTNi reagiert bereits bei -78°C mit überschüssigem Diazomethan, sowohl unter Verdrängung des Cyclododecatriens vom Metall, als auch unter Entwicklung von Stickstoff und Addition von Methylengruppen an das CDT. Als Reaktionsprodukte wurden isoliert: ttt-CDT (IV) (ca. 36 %), Bicyclo[10,0,1]tridecadien(4,8) (V) (ca. 13 %) und ein Kohlenwasserstoff vom Molekulargewicht 204 (ca. 35 %), dem aufgrund spektroskopischer Untersuchungen sowie der katalytischen Hydrierung vorläufig die Struktur eines Bicyclo[10,0,3]pentadeca(4,8) diens zugeschrieben wurde (VI).

+) Im Weiteren werden noch folgende Abkürzungen verwendet:

$\left. \begin{array}{l} \text{ttt} \\ \text{tto} \\ \text{tcc} \\ \text{ccc} \end{array} \right\} \text{CDT} =$	$\left. \begin{array}{l} \text{all-trans-} \\ \text{trans,trans,cis-} \\ \text{trans,cis,cis-} \\ \text{all-cis-} \end{array} \right\}$	$\text{Cyclododecatrien-(1,5,9)}$
CDT-Ni(0)	=	Cyclododecatrien-Nickel(0)
TPP	=	Triphenylphosphin
BCH	=	Bicyclo(2,2,1)hepten-2
(BCH) ₃ Ni(0)	=	Tris[bicyclo(2,2,1)hepten-2]nickel(0)
Ni(Ac) ₂	=	Nickelacetylacetonat



Die Bildung von Reaktionsprodukten mit drei Methylengruppen (VI) hat man bei ähnlichen Umsetzungen des Diazomethans bisher nicht beobachtet. Die Vorstellung, daß die Reaktion (1) mit einem nukleophilen Angriff des Diazomethans an die "freie Koordinationsstelle" *) des Nickels im CDTNi (III) beginnt,

*) CDTNi reagiert mit zahlreichen Elektronendonatoren L unter Bildung stabiler 1:1 Addukte des Typs CDTNi L; daher spricht man von einer "freien Koordinationsstelle" am Nickel 4).

wurde dadurch unterstützt, daß es gelang, mit dem stabileren Diphenyldiazomethan ein unterhalb von -30°C stabiles Addukt (VII) in Substanz zu isolieren. Oberhalb von -30°C zersetzt sich das Addukt (VII) zum Tetraphenylketazin (VIII), Stickstoff, CDT und Nickel. Daß im Addukt (VII) unverändertes Diphenyldiazomethan als Ligand vorliegt, konnte mit Hilfe der Umsetzung mit Kohlenoxyd (IX) bewiesen werden, da dabei unverändertes Diphenyldiazomethan zurückgewonnen wurde.

Meine Aufgabe bestand nun darin, ausgehend von diesen Ergebnissen, die Reaktivität weiterer Nickel(0)-Verbindungen gegenüber Diazomethan zu untersuchen und in diese Untersuchungen auch die π -Allylnickelverbindungen einzubeziehen. Bei der Auswahl der Nickelverbindungen ging man von folgenden Vorstellungen über mögliche Reaktionen mit Diazomethan aus:

1. Erhöhte Reaktionsfähigkeit gegenüber Diazomethan ist bei Verbindungen zu erwarten, in denen das Nickel nur eine 16-er Elektronenschale erreicht. Als solche Verbindungen boten sich rein olefinische Nickel(0)-Komplexe vom Typ des CDTNi , sowie Bis(Phosphin)nickel(0)-Olefin-Komplexe und $\text{Bi}(\pi\text{-allyl})\text{-nickel}$ und seine Homologen an.

2. Im Hinblick auf eine mögliche Isolierung von Diazomethankomplexen war von Interesse, Reaktionen des Diazomethans mit phosphinhaltigen Nickelverbindungen zu untersuchen. Dasselbe gilt auch für eine mögliche Darstellung von Nickel Carbenkomplexen ⁴⁾

4) Im Folgenden wird allgemein von Reaktionen des Carbens bzw. von Carbenkomplexen gesprochen, ohne daß damit festgelegt sein soll, ob es sich um Reaktionen des freien Carbens oder um carbenoide Reaktionen handelt. Der Ausdruck "Carbenkomplexe" wurde aus der Literatur übernommen.

Das Studium derartiger Komplexe sollte allgemein zum Verständnis der durch Metallverbindungen katalysierten Reaktionen von Diazomethan beitragen.

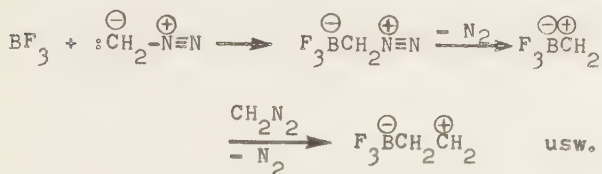
3. Weitere Umsetzungen von möglicherweise auftretenden Nickelcarbenkomplexen sollten wie im Falle des Ni(CO)_4 (S.1) zu Folgeprodukten des Carbens führen. Für diese Untersuchungen kamen sowohl reine Phosphin- als auch Phosphin-Olefin-Nickel-Komplexe in Frage.

4. Bei der Zersetzung von Diazomethan-Komplexen könnte der Stickstoff komplexgebunden werden, d.h. es bestand die Möglichkeit auf diesem Wege Komplexe mit Stickstoff als Ligand darzustellen. Auch unter diesem Aspekt sollten Reaktionen mit phosphinhaltigen Nickel-Komplexen untersucht werden. Zu Anfang meiner Arbeit kannte man noch keine Komplexe des Stickstoffs. Im Laufe der letzten Jahre (1965-69) dagegen wurde eine ganze Reihe verschiedenartiger N_2 -Komplexe aufgefunden, deren Prototyp das $\text{Rn(NH}_3)_5\text{N}_2 \text{ X}_2$ von A.D. Allen und C.V. Senoff ⁵⁾ ist. Der erste N_2 -Ni(O)-Komplex ist das von Jolly und Jonas gefundene $\left\{[(\text{C}_4\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni}\right\}_2\text{N}_2$.

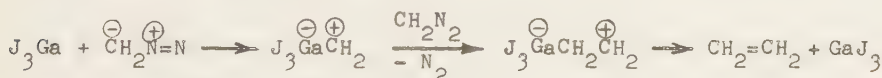
II. Bekanntes über Reaktionen von Metallverbindungen mit Diazomethan

Bevor ich auf die eigenen Untersuchungen eingehe, ist es angebracht, zunächst einen kurzen Überblick über die bisher bekannten Reaktionen des Diazomethans mit Metallverbindungen zu geben: Die Reaktionsfähigkeit des Diazomethans gegenüber Metallverbindungen ist bedingt durch seinen nucleophilen Charakter.

dern berichten ⁸⁾. Kantor und Osthoff ⁹⁾ haben für diese Polymethylen-Bildung folgenden Reaktionsablauf vorgeschlagen:

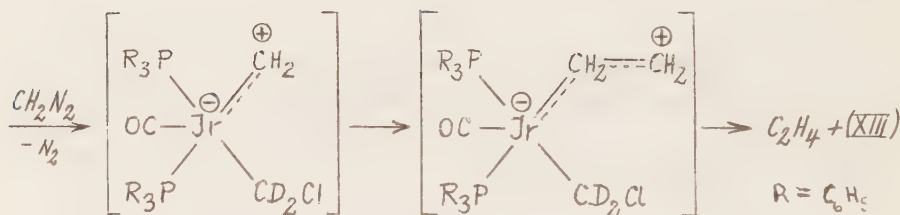
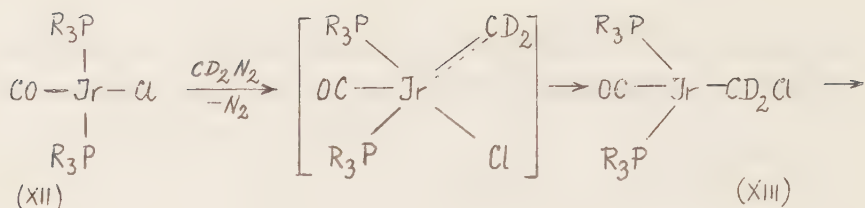


Die Bildung wechselnder Mengen Äthylen neben Polymethylen ist bei Reaktionen von Metallhalogeniden des Mg, Be, Al, Zn, In und Cd beobachtet worden ⁶⁾; lediglich im Falle des GaJ_3 ⁶⁾ bildet sich ausschließlich Äthylen:



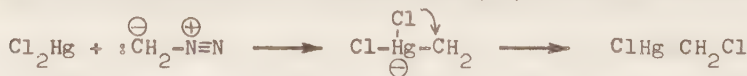
Von welchen Faktoren es abhängt, welches der möglichen Produkte entsteht, ist bis heute noch nicht endgültig geklärt.

Fa. Mango und I. Dworetzki ¹⁰⁾ haben bei der Einwirkung von $\text{Cl}(\text{CO})\text{Ir}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ (XII) auf überschüssiges Diazomethan ebenfalls die katalytische Bildung von Äthylen beobachtet. In der ersten Stufe dieser Reaktion wird Methylen in die Ir-Cl-Bindung eingeschoben und ein Chlormethyl-Iridium-Komplex (XIII) gebildet; mit weiterem Diazomethan entsteht Äthylen. Daß der Chlormethyl-Iridium-Komplex keine Zwischenstufe einer katalytischen Äthylenbildung ist, wurde durch Verwendung von CD_2N_2 bei der zunächst ablaufenden stöchiometrischen Reaktion (XIII) und durch Weiterreaktion mit CH_2N_2 bewiesen. Das katalytisch gebildete Äthylen enthielt kein Deuterium.

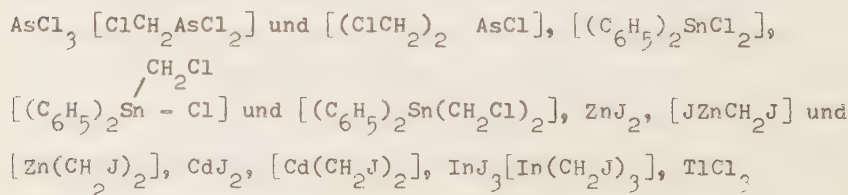


Äthylenbildung wurde auch von Rüchardt und Schrauzer ¹⁾ bei der bereits erwähnten durch Nickelcarbonyl katalysierten Zersetzung des Diazomethans (S.1) beobachtet.

Die Einschlebung des Carbens in eine Metallhalogenbindung wurde zum ersten Mal von Hellermann und Newman ¹¹⁾ (1932) bei der Reaktion des Diazomethans mit Quecksilber(II)chlorid beobachtet:



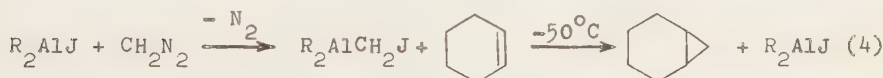
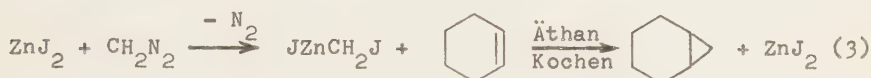
Seit dieser Zeit sind Einschleubungsreaktionen unter Bildung von Halogenmethylenmetall-Verbindungen bei der Reaktion von Diazomethan mit folgenden Metallhalogeniden beobachtet worden:



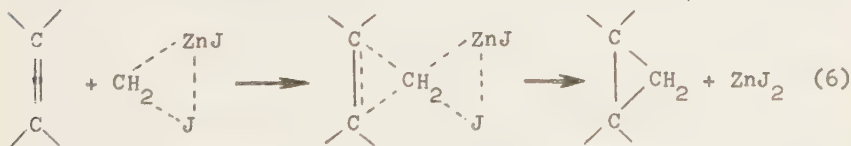
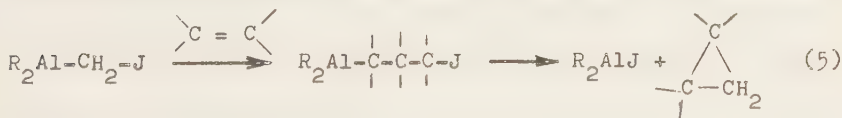
$[\text{ClTi}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]$ ⁶⁾, R_2AlJ $[\text{R}_2\text{AlCH}_2\text{J}]$ ¹²⁾ und andere ¹³⁾,

Nach J. Goubeau und K.H. Rohwedder ¹⁴⁾ reagiert auch BF_3 unter etwas verschärften Bedingungen mit Diazomethan quantitativ unter Bildung von $\text{F}_2\text{BCH}_2\text{F}$.

Eine besondere Bedeutung haben die Halogenmethylenmetallverbindungen des Al und Zn als Reagenzien für die "Cyclopropanisierung" von Olefinen erhalten (3) und (4).



Der Mechanismus dieser Reaktionen ist z.Zt. noch umstritten. Während Hoberg ¹²⁾ annimmt, daß die $\text{Al-CH}_2\text{X}$ -Gruppe an die C=O -Bindung zu Al-c-c-c-X addiert wird (5), beschreibt Wittig ⁶⁾ eine synchrone Addition des Methylens an die C=C -Bindung (6).



III. Reaktionen von Bis(tricyclohexylphosphin)äthylennickel mit Diazomethan und Diphenyldiazomethan

A. Reaktionen bei -78°C - Nachweis eines Bis(tricyclohexyl- phosphin)-nickel-Diazomethan bzw. Diphenyldiazomethan- Komplexes

Versetzt man eine etwa 0,05 m Toluollösung von Bis(tricyclohexylphosphin)äthylennickel bei -78°C ⁺⁾ mit einer ätherischen Diazomethanlösung im Molverhältnis 1:1 bis 1:10, so tritt momentan ein Farbumschlag von gelb nach tiefbraun ein; dabei findet keine Stickstoffentwicklung statt. Pumpt man nun alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung bei -78°C und 10^{-4} Torr ab, so findet man im Kondensat, das bei -180°C abgefangen wird, neben überschüssigem Diazomethan Äthylen, das massenspektrometrisch in Ausbeuten bis zu 97 % bezogen auf eingesetztes Bis(tricyclohexylphosphin)äthylennickel nachgewiesen werden kann. Ein entsprechender Versuch mit dem Diphenyldiazomethan führt zu einem analogen Ergebnis: man findet nach der Reaktion ca. 65 % des als Komplex eingesetzten Äthylens in freier Form wieder.

Diazomethan und Diphenyldiazomethan verdrängen demnach bei -78°C das Äthylen aus dem Bis(tricyclohexylphosphin)äthylennickel. Zunächst war zu klären, ob es unter diesen Reaktionsbedingungen lediglich zur Komplexbildung, oder ob es gleichzeitig zu weiteren Reaktionen der komplexgebundenen Diazoverbindungen kommt. Ich versuchte daher durch Carbonylierung des Reaktionsproduktes aus Bis(tricyclohexylphosphin)äthylennickel und Diazomethan das komplexgebundene CH_2N_2 aus dem Komplex zu verdrängen.

In diesen Versuchen wurde Bis(tricyclohexylphosphin)äthylen-nickel wie oben mit Diazomethan umgesetzt, die flüchtigen Bestandteile bei -78°C und 10^{-4} Torr abgepumpt ⁺⁾ und anschließend in die von Gasen befreite Lösung Kohlenoxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Die Carbonylierungen verliefen unter Entfärbung der tiefbraunen Lösung. Die aufgenommenen Mengen Kohlenoxyd schwankten zwischen 1,55 und 1,86 CO/Ni und lagen damit niedriger als für die Bildung des Bis(tricyclohexylphosphin)-nickeldicarbonyl zu erwarten wäre. Aus der Reaktionsmischung ließ sich jetzt bei -78°C und 10^{-4} Torr Diazomethan abziehen, das im Destillat mit überschüssiger Benzoesäure quantitativ bestimmt wurde. Auf diese Weise fand man jedoch nur 32 bis 69 % der eingesetzten Diazomethanmenge wieder. Diese Tatsache und die Aufnahme von weniger als 2 Mol CO/Mol Komplex bei der Carbonylierung lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß bei der Carbonylierung außer Diazomethan auch elementarer Stickstoff frei wird, d.h. daß die tatsächliche CO-Aufnahme um den Betrag der gleichzeitig entwickelten N_2 -Menge größer ist als die volumetrisch gemessene Menge. Tatsächlich ließ sich nach der Carbonylierung im Gasraum über der Reaktionsmischung massenspektrometrisch Stickstoff nachweisen. Berücksichtigt man die entwickelte Stickstoffmenge, dann stimmt die Kohlenoxydaufnahme recht gut mit 2 CO/Ni überein, und andererseits entspricht die Summe der mMole an freigesetztem CH_2N_2 und N_2 gut der Zahl der mMole an komplexgebundenem CH_2N_2 (70 - 90 %).

Aufgrund der Tatsache, daß bei der Carbonylierung des "Diazomethan-Komplexes" neben Diazomethan auch Stickstoff frei wird,

⁺⁾ Es wird kein N_2 entwickelt; der Druck steigt nicht an!

konnte man zunächst vermuten, daß die Lösung möglicherweise einen Komplex des molekularen Stickstoffs enthält. Da während der Destillation am HV offensichtlich kein Stickstoff entwickelt wird, kann sich ein Stickstoffkomplex während der Zersetzung des CH_2N_2 -Komplexes nur intramolekular bilden.

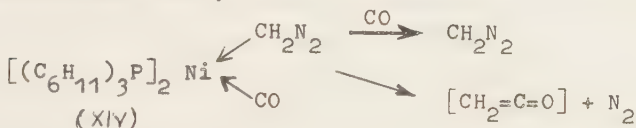
Die andere Möglichkeit wäre, daß sich das Diazomethan bei der Carbonylierung im Moment der Verdrängung zersetzt. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ließ sich folgendermaßen treffen: Handelt es sich um eine intramolekulare Zersetzung des Diazomethans unter Bildung eines Stickstoffkomplexes, so muß die bei der Carbonylierung anfallende Stickstoffmenge mit der Zeit ansteigen, während die Diazomethanmenge abnimmt. Kommt es dagegen zur Zersetzung des Diazomethans im Augenblick der Reaktion mit Kohlenoxyd, so muß die Stickstoffmenge unabhängig davon sein, nach welcher Zeit die Carbonylierung erfolgt.

In einer Serie dieser Versuche konnte ich zeigen, daß die letztere Erklärung zutrifft. Setzt man Proben des Diazomethankomplexes unter identischen Bedingungen, aber nach verschiedenen Zeiten mit CO um, so findet man, daß die freiwerdende Menge an N_2 nach 3 Stdn. praktisch die gleiche ist wie nach 60 Stdn., d.h. der Diazomethankomplex scheint bei tiefen Temperaturen stabil zu sein, und die Zersetzung tritt erst bei der Carbonylierung ein. Größeren Schwankungen unterliegen die Ausbeuten an CH_2N_2 . Dies ist offensichtlich auf die experimentellen Bedingungen zurückzuführen.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, daß es sich hier um einen ersten Beweis für die Existenz eines Diazomethankomplexes eines Übergangsmetalls handelt.

Die Zersetzung des Diazomethans im Zuge der Verdrängung aus dem Komplex mit Kohlenoxyd kann verschiedene Wege nehmen:

- a) Als Zwischenprodukt der Carbonylierung entsteht eine reaktive Spezies etwa (XIV),



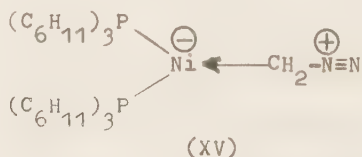
die mit weiterem CO sowohl unter Verdrängung von Diazomethan, als auch unter N_2 -Entwicklung reagiert. Eine Ketenbildung haben bereits Rüchardt und Schrauzer ¹⁾ beobachtet.

- b) Während der Carbonylierung existiert für kurze Zeit freies Diazomethan neben dem Diazomethankomplex; der Diazomethankomplex katalysiert die Zersetzung des freien Diazomethans.
- c) Bei der Carbonylierung des Diazomethankomplexes entstehen möglicherweise Spuren fein verteilten metallischen Nickels, die die katalytische Zersetzung eines Teils des freien Diazomethans bewirken.
- d) Die Zersetzung des Diazomethans wird durch das Reaktionsprodukt Bis(tricyclohexylphosphin)nickeldicarbonyl verursacht.

Welche der angeführten Erklärungen zutreffend ist, läßt sich auch jetzt noch nicht mit Sicherheit sagen. Einige Auskunft darüber geben jedoch folgende Versuche:

Verwendet man für die Verdrängung des Diazomethans Triphenylphosphit statt Kohlenoxyd, so findet man anschließend nur noch ca. 24 % des Diazomethans. Um zu überprüfen, ob der Diazomethankomplex die Zersetzung des freien Diazomethans kataly-

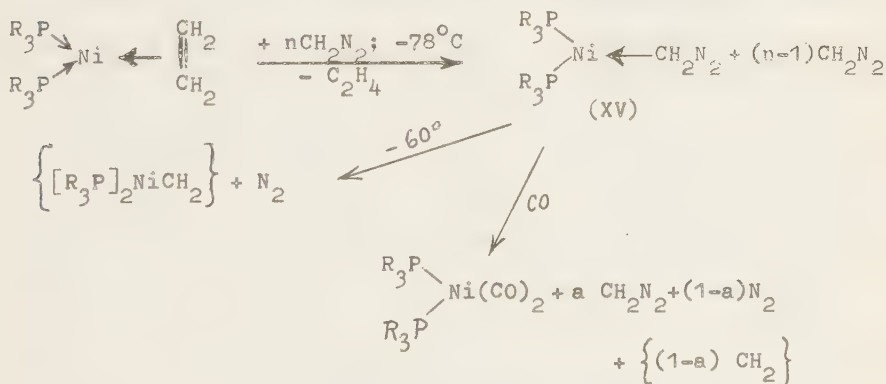
siert (s. b)), setzte ich Bis(tricyclohexylphosphin)äthylen-
nickel bei -78°C einen dreifach molaren Überschuß an Diazo-
methan zu. Nach 15 Stdn. wurde das überschüssige Diazomethan
wie auf S. 61 beschrieben abdestilliert; im Destillat konnten
dann 85 % des überschüssigen Diazomethans nachgewiesen werden.
Das überschüssige Diazomethan wurde in Gegenwart des Diazo-
methankomplexes also nur zu 15 % zersetzt. Nachdem überschüssi-
ges freies Diazomethan abdestilliert war, leitete ich in die
Lösung Kohlenoxyd ein und bestimmte anhand der Summe von CH_2N_2
und N_2 die Menge des komplexgebundenen Diazomethans. Diese Men-
ge entsprach einem 1:1 Komplex zwischen Bis(tricyclohexyl-
phosphin)nickel und Diazomethan, was bedeutet, daß auch in Ge-
genwart überschüssigen Diazomethans sich ein Komplex mit einem
Diazomethanmolekül als Ligand bildet. Dieser Komplex geht bei
der Aufnahme von 2 CO/Ni in das farblose Bis(tricyclohexyl-
phosphin)nickel-dicarbonyl über, d.h. es lag offensichtlich ein
Bis(tricyclohexylphosphin)nickel-Diazomethan vor. Aller Wahr-
scheinlichkeit nach ist das Diazomethan in diesem Komplex im
Sinne der Formel (XV) über Methylengruppen an das Metallatom
gebunden, obwohl direkte Hinweise dafür bisher fehlen, da Ver-
suche ein ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes bei tiefer Temperatur
aufzunehmen bisher fehlschlagen.



Daß sich Diazomethan unter der Einwirkung des Reaktionsproduk-
tes $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$, (s. d.), zersetzt, konnte ebenfalls
ausgeschlossen werden.

Bei ca. -60°C beginnt sich der Diazomethan-Komplex in der Lösung unter N_2 -Entwicklung zu zersetzen. Bei vollständiger Zersetzung entsteht pro Mol des Komplexes ein Mol N_2 . Die übrigen Zersetzungsprodukte wurden nicht weiter untersucht. Der analoge Diphenyldiazomethan-Komplex zersetzt sich in Lösung bei -40°C ; hierbei wird $1/2$ Mol N_2 / Mol Komplex frei, da die Zersetzung offenbar wie im Falle des CDT-Nickel-Diphenyldiazomethan-Komplexes (s.S. 2) zum Tetraphenylketazin führt.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Reaktion von Bis(tricyclohexylphosphin)äthylennickel mit Diazomethan bei tiefer Temperatur lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:



$n = 1, 3, 10$; $a \approx 0,7$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$

Bis(tricyclohexylphosphin)äthylennickel reagiert bei -78°C mit Diazomethan im Molverhältnis 1:1 unter Verdrängung des Äthylens und Bildung eines Bis(tricyclohexylphosphin)diazomethannickels (XV), das bei dieser Temperatur in Lösung stabil ist. Der Komplex (XV) ist stabil auch in Gegenwart von überschüssigem Dia-

zomethan und katalysiert bei diesen Temperaturen die Zersetzung des Diazomethans nicht. Der Diazomethan-Komplex reagiert bei -78°C mit zwei CO / Ni unter Verdrängung des Diazomethans und bildet das Bis(tricyclohexylphosphin)nickeldicarbonyl. Bei dieser Reaktion kommt es teilweise zur Zersetzung des Diazomethans unter Bildung von N_2 . Die Menge an CH_2N_2 und N_2 ist äquivalent der Menge an komplexgebundenem Diazomethan. Die Zersetzung erfolgt wahrscheinlich über ein instabiles Zwischenprodukt der Carbonylierung bzw. auch an Spuren kolloidalen Nickels. Thermisch zersetzt sich der Diazomethan-Komplex bei ca. -60°C unter Entwicklung eines $\text{Mols N}_2 / \text{Mol Komplex}$.

Nach Abschluß meiner Untersuchungen gelang es P.W. Jolly und K. Jonas im hiesigen Arbeitskreis, Bis(bis-tricyclohexylphosphin)-nickel-distickstoff herzustellen¹⁵⁾. In Lösung ist dieser Komplex stabil bei 20°C in N_2 -Atmosphäre. Im Vakuum verlieren Lösungen den Stickstoff. Vergleicht man diese Eigenschaften mit denen des Diazomethan-Komplexes (stabil bei 10^{-4} Torr), so kann man folgern, daß sich aus dem Diazomethan-Komplex kein Stickstoffkomplex gebildet hat.

B. Katalytische Zersetzung des Diazomethans durch Bis(tricyclohexylphosphin)äthylennickel bei 20°C

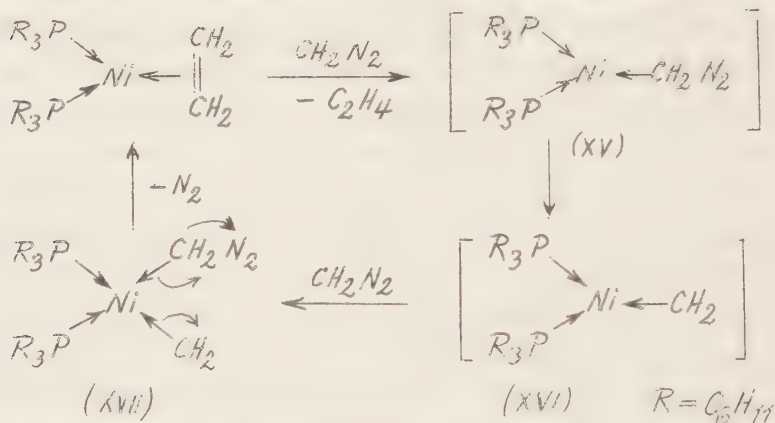
Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Versuche haben gezeigt, daß sich in Gegenwart von Bis(tricyclohexylphosphin)-diazomethannickel überschüssiges Diazomethan nicht zersetzt. Damit ist aber nicht die Frage beantwortet, ob es oberhalb der Zersetzungstemperatur des Diazomethan-Komplexes doch zur katalytischen Zersetzung des Diazomethans kommt. Die Versuche (s.u.)

zeigen, daß ein Zusammenhang besteht zwischen der thermischen Instabilität des Diazomethan-Komplexes und seiner Fähigkeit, überschüssiges Diazomethan zu zersetzen. Der Diazomethan-Komplex ist offenbar ein Zwischenprodukt der oberhalb von -60°C katalysierten Zersetzung des Diazomethans.

Versetzt man eine Toluollösung des Bis(tricyclohexylphosphin)-äthylennickels bei 20°C mit überschüssiger Diazomethan-Lösung, so kommt es momentan zu einer lebhaften Gasentwicklung, Polymethylenbildung und gleichzeitig zur Zersetzung des Nickelkomplexes. Unter den gasförmigen Reaktionsprodukten findet man neben Stickstoff Äthylen, Spuren Propylen und Butene. Bei einem Molverhältnis zwischen Bis(tricyclohexylphosphin)-äthylennickel und Diazomethan von 1:10 findet man pro g-Atom Nickel über das aus dem Komplex stammende Äthylen hinaus ca. 1,8 Mol aus Diazomethan katalytisch gebildetes Äthylen und den Rest der Methylengruppen, ca. 66 %, in Form von Polymethylen. Beim Molverhältnis 1:100 bilden sich pro g-Atom nur noch 1,5 Mol Äthylen. Die Verteilung der Reaktionsprodukte verschiebt sich also stark zugunsten des Polymethylens. Aufgrund der bei tiefer Temperatur und bei 20°C erhaltenen Resultate stellt sich die katalytische Zersetzung des Diazomethans bei 20°C folgendermaßen dar:

Reagiert Diazomethan mit Bis(tricyclohexylphosphin)-äthylennickel bei 20°C , so kommt es wie auch bei -78°C zur Verdrängung des Äthylens und Bildung des Diazomethankomplexes (XV). Dieser Komplex ist jedoch bei 20°C instabil und zersetzt sich unter Stickstoffentwicklung und Bildung eines ebenfalls instabilen Carbenkomplexes (XVI). Mit einem weiteren Mol Diazomethan (XVII) kann der Carbenkomplex wiederum zum Äthylenkomplex abreagieren, womit

die katalytische Äthylenbildung erklärt wird ⁺). Pro g-Atom werden jedoch nur 1,5 - 2 Mol Äthylen gebildet, da das überschüssige Diazomethan bereits nach einigen katalytischen Schritten die Phosphine vom Nickel verdrängt und damit die katalytisch für die Äthylenbildung aktive Spezies zerstört. Die Zersetzungsprodukte - vermutlich metallisches Nickel - katalysieren die Bildung von Polymethylen aus Diazomethan.



Die im nächsten Kapitel beschriebenen Versuche zur Umsetzung von $[TPP]_4Ni$ mit CH_2N_2 liefern eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit dieser Vorstellung.

⁺) Es ist bisher nicht zu entscheiden, ob die Äthylenbildung im Komplex (XVII) simultan oder nach N_2 -Abspaltung erfolgt.

IV. Reaktion des Tetrakis(triphenylphosphin)nickel mit Diazomethan

Zunächst sollte analog das Verhalten des Diazomethans gegenüber Bis(triphenylphosphin)äthylennickel bei -78°C untersucht werden. Hierbei zeigte sich jedoch, daß nur Polymethylen entsteht, bevor noch der schwerlösliche Komplex in Lösung geht. Auf weitere Versuche wurde daher verzichtet. Tetrakis(triphenylphosphin)nickel ist dagegen gut löslich in organischen Lösungsmitteln, in Toluol sogar noch bei -78°C , so daß die Reaktion mit Diazomethan bei dieser Temperatur in homogener Phase untersucht werden konnte. Nach kryoskopischen Messungen ¹⁶⁾ steht $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni}$ in Lösung mit dem koordinativ ungesättigten Tris(triphenylphosphin)nickel und TPP im Gleichgewicht:



Auch wegen dieser Eigenschaft waren Untersuchungen über sein Verhalten gegenüber Diazomethan von Interesse. Weiterhin war zu untersuchen, ob sich mit Triphenylphosphin als Ligand bei tiefen Temperaturen (-78°C) ebenfalls ein Nickel-Diazomethan-Komplex nachweisen läßt und ob ähnlich wie im Falle des Bis(tricyclohexylphosphin)äthylennickels ein Zusammenhang zwischen Stabilität des Diazomethan-Komplexes und katalytischer Diazomethanzerseetzung besteht.

Im Falle des Tetrakis(triphenylphosphin)nickels läßt sich bei -78°C kein Diazomethan-Komplex nachweisen, statt dessen tritt bereits bei dieser Temperatur eine katalytische Zersetzung des Diazomethans ein. Ein Tri- oder Bis(triphenylphosphin)nickel-diazomethan ist also bei dieser Temperatur nicht stabil. Die Tatsache, daß sich Diazomethan am Nickel bei -78°C mit Tri-

cyclohexylphosphin besser als mit Triphenylphosphin stabilisieren läßt, spricht dafür, daß Diazomethan als Ligand gewisse Akzeptor-Eigenschaften besitzt. Als Produkte der katalytischen Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Tetrakis(triphenylphosphin)nickel findet man neben Polymethylen und Stickstoff kleine Mengen Äthylen sowie Spuren von Propylen und Buten. Die Versuche wurden in Toluol bei -78°C und 20°C und in verschiedenen Verhältnissen von CH_2N_2 zu Tetrakis(triphenylphosphin)-nickel durchgeführt. Die Resultate dieser Versuche (Tab. 1) geben einen recht guten Überblick über die Abhängigkeit der Reaktionsprodukte von den Reaktionsparametern - Temperatur, Molverhältnis der Komponenten und Konzentration der Reaktanten:

Tabelle 1					
Versuch	CH_2N_2	t	$\frac{[\text{CH}_2]_{\text{Gas}}}{[\text{CH}_2]_{\text{Polymer.}}} \cdot 100$	$\frac{[\text{CH}_2]_{\text{Gas}}}{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni}}$	$\frac{[\text{CH}_2]_{\text{Gas}} + [\text{CH}_2]_{\text{Pol.}}}{\text{CH}_2\text{N}_2}$
Nr.	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni}$	$^{\circ}\text{C}$			
17	10	-78	77	3.76	89.2
18	100	-78	5.1	4.3	87.8
19	2.8	20	51.5	0.78	80.7
20	10	20	40	2.54	92.7
21	100	20	4.5	3.8	88.1
22	100	20	12.6	7.7	67.4
23	100	-78	12.1	9.55	85.8
24	127	-78	35.3	27.1	81.6

In den Versuchen 17 bis 21 wurde die CH_2N_2 -Lösung auf einmal zu der $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni}$ Lösung zugesetzt, während in Versuch 22 die CH_2N_2 -Lösung innerhalb 3,5 Std. zugetropft wurde. In Versuch 23 leitete man gasförmiges CH_2N_2 innerhalb 5 Std. in die Komplexlösung ein; im analogen Versuch 24 war in der Lösung noch ein neunfach molarer Überschuß an TPP vorhanden.

Tabelle 1 gibt folgende Abhängigkeiten wieder:

1) Die Verteilung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom Molverhältnis $\text{CH}_2\text{N}_2 : [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni}$ geht aus den Versuchen 17 u. 18 sowie 19 bis 21 hervor: Mit steigendem Molverhältnis $\text{CH}_2\text{N}_2 : [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni}$ sinkt der Anteil der Methylengruppen in den Gasen zugunsten des Polymethylens stark ab. Dieses gilt sowohl für die Umsetzungen bei -78° als auch bei 20°C . Pro Mol Nickelkomplex entstehen bei der angegebenen Arbeitsweise maximal ca. 2 Mol Äthylen. Bei einem Molverhältnis von $\text{CH}_2\text{N}_2 : [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni}$ gleich 100:1 findet man nach der Reaktion kein Nickel mehr in der Lösung.

2) Die Temperatur beeinflusst die Verteilung der Reaktionsprodukte nur wenig. Immerhin zeigen die Versuche 17 und 20 bzw. 18 und 21, daß bei tiefer Temperatur etwas mehr Gase und weniger Polymethylen entstehen als bei Raumtemperatur.

3) Beim Zutropfen oder gar Einleiten von CH_2N_2 in die Reaktionslösung (Vers. 21 bis 23) entstehen pro Mol Nickelkomplex ca. doppelt soviel Mol Äthylen als bei schnellerer Zugabe, d.h. die Verteilung der Reaktionsprodukte verschiebt sich zugunsten des Äthylens.

4) In Gegenwart von überschüssigem TPP (Vers. 24) steigt der Gasanteil stark an, und trotz eines 127-fachen Überschusses an CH_2N_2 findet man nach abgelaufener Reaktion immer noch 28 % der eingesetzten Nickelmenge in der Lösung.

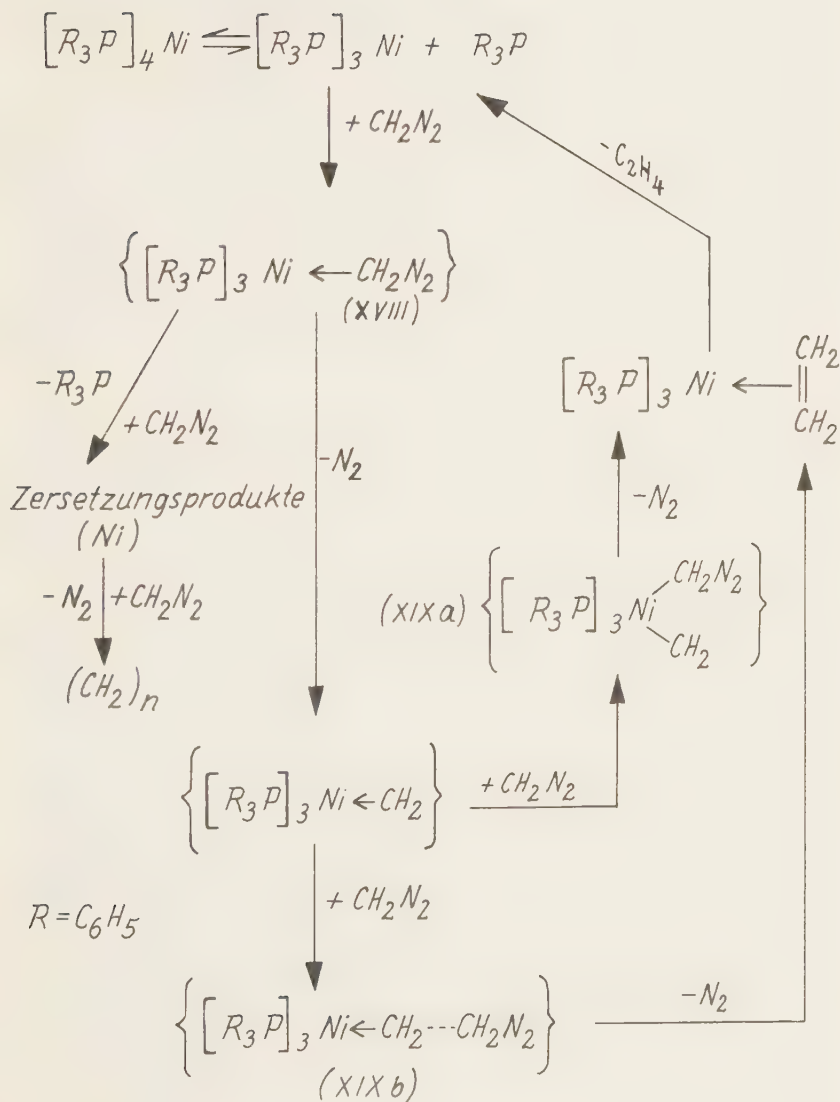
Aus 1) geht hervor, daß das Äthylen nur zu Anfang der Zersetzung des CH_2N_2 entsteht und daß dann nach den ersten Schritten praktisch nur noch Polymethylen gebildet wird. Da man bei einem Molverhältnis von $\text{CH}_2\text{N}_2 : [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni} = 10 : 1$ nach der Reak=

tion immer noch 88 % des eingesetzten Nickels in der Lösung findet, beim Molverhältnis 100 : 1 dagegen nicht mehr, muß man annehmen, daß die Äthylenbildung durch eine lösliche Nickelspezies ausgelöst wird, während das Polymethylen in heterogener Phase entsteht. Als lösliche Katalysatoren für die Äthylenbildung kommen z.B. Tris(triphenylphosphin)nickel $[(C_6H_5)_3P]_3Ni$ oder auch Bis(triphenylphosphin)nickel infrage. Tris(triphenylphosphin)nickel ist in der Lösung sicher vorhanden ¹⁶⁾ und stabil, während $[(C_6H_5)_3P]_2Ni$ als weiteres Dissoziationsprodukt und als koordinativ stark ungesättigte Spezies weniger stabil sein dürfte.

Die Tatsache, daß die Äthylenbildung in Gegenwart von überschüssigem Triphenylphosphin stark begünstigt wird, spricht dafür, daß $[(C_6H_5)_3P]_3Ni$ die wirksame Spezies ist. In die gleiche Richtung weist der Befund, daß mit $[(C_6H_5)_3P]_2Ni \cdot C_2H_4$ sofort Polymethylen entsteht.

Die Zersetzung des Diazomethans kann folgendermaßen dargestellt werden:

Schema I



$[(C_6H_5)_3P]_3Ni$ reagiert mit Diazomethan unter Bildung eines instabilen Komplexes (XVIII), der bei hohen CH_2N_2 -Konzentrationen schnell weitere Triphenylphosphine verliert und metallisches Nickel liefert. Ist die stationäre CH_2N_2 -Konzentration klein, so reagiert (XVIII) unter N_2 -Abspaltung zu einem Carbenkomplex, der mit weiterem CH_2N_2 schließlich Äthylen bildet. Das Äthylen löst sich spontan vom Metall ab oder wird durch weiteres CH_2N_2 verdrängt, wodurch der katalytische Cyclus der Äthylenbildung geschlossen wird. Die Reaktion des Carbenkomplexes mit weiterem CH_2N_2 kann entweder über (XIXa) oder aber über (XIXb) ablaufen.

In diesem Zusammenhang war noch zu klären, ob es bei der Zersetzung des $[(C_6H_5)_3P]_4Ni$ mit dem überschüssigem Diazomethan zur Bildung von Triphenylphosphinmethylen kommt. Einige Reaktionen von komplexgebundenem Triphenylphosphin mit weiteren gleichzeitig am Übergangsmetall gebundenen Liganden sind bereits bekannt. So z.B. entsteht beim Zerfall des $[(C_6H_5)_3P]_2Ni \cdot O_2$ Triphenylphosphinoxid ¹⁷⁾ und Keten bei der Umsetzung von Nickelcarbonyl mit Diazomethan ¹⁾. Ich setzte $[(C_6H_5)_3P]_4Ni$ bei 20°C mit soviel Diazomethan um (Vers. 25), daß der Nickel(0)-Komplex vollständig zersetzt wurde. Polymethylen mit dem eingeschlossenen Nickel(0) wurde abgetrennt und aus der Lösung konnten 90 % des in Form von $[(C_6H_5)_3P]_4Ni$ eingesetzten Triphenylphosphin unverändert isoliert werden. D.h., CH_2N_2 verdrängt das Triphenylphosphin aus dem $[(C_6H_5)_3P]_4Ni$, ohne daß eine Reaktion des Triphenylphosphins mit Methylen eintritt.

V. Reaktionen der stereoisomeren Cyclododeca-(1,5,9)triennickel(0)-Komplexe mit Diazomethan

Wie in der Einführung (s.S. 2) bereits erwähnt, konnten bei der Reaktion von ttt-CDTNi mit Diazomethan bei -78°C das Bicyclo-(10,0,1)-tridecadien-(4,8) (V) und das Bicyclo-(10,0,3)pentadecadien-(4,8) (VI) neben ttt-Cyclododecatrien (IV) als Reaktionsprodukte isoliert werden. Kürzlich haben K. Jonas und G. Wilke auch von ttc-, tcc und ccc-Cyclododecatrien Nickel(0)-Komplexe erhalten ¹⁸⁾. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, wie sich die Struktur der Cyclododecatriene in diesen neuen Nickel(0)-Komplexen auf die Reaktion mit Diazomethan und insbesondere auf die Methylenaddition an die C=C-Doppelbindungen auswirkt.

Für die Identifizierung der bei diesen Reaktionen anfallenden Kohlenwasserstoffe stand mir die seit einiger Zeit in diesem Institut eingeführte Methode der kombinierten gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse ¹⁹⁾ (GC-MS-Analyse) zur Verfügung. Mit Hilfe dieser neuen Analysenmethode konnten die Cyclododecatriene sowie ihre Methylenaddukte anhand der charakteristischen Unterschiede der Molekulargewichte von 14 Masseneinheiten einwandfrei identifiziert und quantitativ bestimmt werden.

Zum Vergleich wiederholte ich die Umsetzung des ttt-CDTNi mit Diazomethan unter den Bedingungen von G. Wilke und B. Bogdanovic ⁴⁾. Dabei erhielt ich in etwa gleichen Ausbeuten die bereits beschriebenen Reaktionsprodukte Bicyclo-(10,0,1)tridecadien-(4,8) und Bicyclo-(10,0,3)pentadecadien-(4,8). Zusätzlich konnte ich ein weiteres Methylen-Additionsprodukt an

ttt-CDT identifizieren:

Im Reaktionsprodukt fand man durch GC-MS-Kombinationsanalyse neben den bisher bekannten Verbindungen mit dem MG 176 und 204 eine Verbindung vom MG 218 in Ausbeuten von 7,6 % bezogen auf das eingesetzte CDT-Ni. Es handelte sich also um ein Additionsprodukt von vier Methylengruppen an CDT. Die Verbindung wurde mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie isoliert. Das 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigte vier nicht vollständig aufgelöste Signalgruppen: Zwei olefinische Protonen ($\tau = 4,63$), acht aliphatische Protonen ($\tau = 7,95$), zwölf aliphatische Protonen ($\tau = 8,54$) sowie ca. vier Protonen eines anellierten Dreiringes ($\tau = 9,64$ und $\tau = 9,93$).

Wenn man nimmt, daß bei der Addition der Methylene keine Wasserstoffverschiebung stattfindet ⁺), sollte es sich bei dieser Verbindung (MG 218) um ein Tricyclo-(11,0,3,0^{4,6})hexadecen-(9) (XX) handeln. Da die Addition der Methylene im allgemeinen stereospezifisch verläuft (s. S.28), ist es wahrscheinlich, daß 3- und 7-Ring am 12-Ring trans verknüpft sind. Dafür spricht auch das ^1H -NMR-Spektrum.



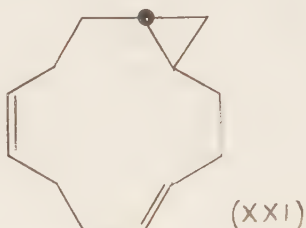
+) Bisher liegen keine Anzeichen dafür vor, daß unter den angewandten Reaktionsbedingungen Wasserstoffverschiebungen eintreten.

ttc- und tcc-CDTNi wurden durch Reduktion von $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ mit Aluminiumtriäthyl in Gegenwart der überschüssigen Olefine bei -20°C dargestellt¹⁸⁾. Das ccc-CDTNi erhielt ich durch die Umsetzung von ccc-CDT mit ttt-CDTNi bei -78°C ¹⁸⁾.

Wegen der hohen thermischen Empfindlichkeit dieser Verbindungen, insbesondere des ccc-CDTNi, wurden sie nicht isoliert, sondern in situ mit Diazomethan im Überschuß umgesetzt. Die Umsetzungen der stereoisomeren CDT-Ni(Φ)-Komplexe mit Diazomethan bei -78°C verliefen wie die Reaktion von ttt-CDTNi, d.h. unter Stickstoffentwicklung und Ausscheidung metallischen Nickels.

Das bei der Umsetzung von ttc-CDTNi mit CH_2N_2 (Molverhältnis 1:31) isolierte Kohlenwasserstoffgemisch zeigte bei der GC-MS-Analyse das Vorhandensein von Verbindungen mit Molgewichten 162, 176, 204 und 218, die letzten drei in Ausbeuten von 49,5 %, 7,8 % und 8,2 % bezogen auf eingesetzten Komplex. Die Verbindung mit Molgewicht 162 wurde nach dem Retentionsindex als ttc-CDT identifiziert. Die Verbindung mit dem MG 176, durch präparative Gaschromatographie in reiner Form isoliert, zeigte im 60 MHz-Protonenresonanzspektrum neben aliphatischen Protonen ($\delta = 7,91$ und $\delta = 9,40$) vier olefinische Protonen ($\delta = 4,66$) sowie zwei Protonen eines anellierten Dreiringes (bei $\delta = 9,66$ und $\delta = 9,89$). Demnach handelt es sich bei dieser Verbindung um ein "monocyclopropanisiertes" Cyclododecatrien. Über die Stereochemie der Methylenaddition an das ttc-CDT läßt sich anhand des ^1H -NMR-Spektrums nichts aussagen. Im IR-Spektrum dieser Verbindung finden sich neben den Cyclopropanringschwingungen bei 3050 cm^{-1} starke Absorptionen sowohl im Bereich der cis- (bei 690 cm^{-1}) als auch der trans- (bei 960 cm^{-1}) Deformations-

schwingungen der C=C-Doppelbindungen und zwei C=C-Valenzschwingungen (bei 1655 cm^{-1}). Demnach handelt es sich um ein Bicyclo-(10,0,1)tridecadien-(trans-4,cis 8), d.h. die Addition des Methylens erfolgte an einer der beiden trans-Doppelbindungen des ttc-CDT im Nickel(0)-Komplex.



Wegen der geringen Ausbeuten wurde auf die Isolierung der Verbindungen mit den MG 204 und 218 verzichtet. In Analogie zur Reaktion von ttt-CDTnI mit Diazomethan darf man jedoch annehmen, daß es sich hier ebenfalls um Verbindungen mit einem 5-Ring (MG 204) bzw. 5- und 3-Ring (MG 218) handelt.

Bei der Umsetzung von tcc-CDTnI mit Diazomethan erhielt man ein Kohlenwasserstoffgemisch, das nach GC-MS-Analyse tcc-CDT und eine Verbindung mit MG 176 in einer Ausbeute von 21,6 % bezogen auf Nickel-Komplex enthielt, daneben jedoch keine nennenswerten Mengen höhermolekularer Verbindungen. Die Verbindung mit dem MG 176, durch präparative Gaschromatographie isoliert, zeigte im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal für vier olefinische Protonen (bei $\tau = 4,76$) und auch ein für Protonen eines anellierten Dreiringes charakteristisches Signal (bei $\tau = 9,93$). Das ^1H -NMR-Signal der Dreiringprotonen war nicht aufgespalten, was auf trans-Verknüpfung schließen läßt. Über die cis- oder trans-Struktur der C=C-Doppelbindungen konnte wegen der komplizierten Kopplungsverhältnisse keine Aussagen gemacht werden. Das

IR-Spektrum zeigte jedoch eindeutig die für cis-Doppelbindungen charakteristische Bande bei 715 cm^{-1} und keine Absorption im Bereich der trans-Doppelbindungen. Demnach handelt es sich bei der Verbindung mit MG 176 um das Bicyclo-(10,0,1)tridecadien-(cis 4, cis 8) (XXII).



(XXII)

Da keine nennenswerte Menge eines isomeren Bicyclus auftritt, addiert sich die CH_2 -Gruppe offenbar selektiv an die trans $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung des tcc-CDT-Ni.

Bei der Reaktion von ccc-CDT-Ni mit Diazomethan enthielt das Produkt laut GC-MS-Analyse neben ccc-CDT und ttt-CDT ^{+) nur 7 % einer Verbindung (bezogen auf Nickel-Verbindung) mit MG 176. Präparativ-gaschromatographisch isoliert zeigte diese Verbindung im 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum ein Signal für vier olefinische Protonen (bei $\tau = 4,48$) und zwei weitere für anellierte Dreiringe charakteristische Signale (bei $\tau = 9,41$ und $\tau = 10,17$). Aus der Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen läßt sich schließen, daß es sich um cis $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen handelt. Die Aufspaltung der Signale der Dreiringprotonen spricht für eine cis 1,2-disubstituierte Cyclopropanstruktur. Daraus geht hervor, daß der Verbindung die Struktur eines Bicyclo-(10,0,1)-}

^{+) Das ttt-CDT stammt von der Herstellung des ccc-CDT-Ni.}

tridecadien-(cis-4,cis-8) zukommt (XXIII).



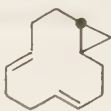
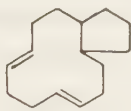
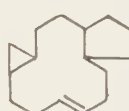
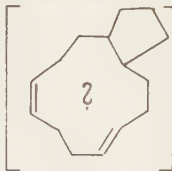
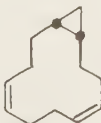
(XXIII)

Die Reaktionsprodukte der stereoisomeren CDTNi(O)-Komplexe mit Diazomethan bei -78°C stelle ich in der Tabelle 2 nochmals zusammen.

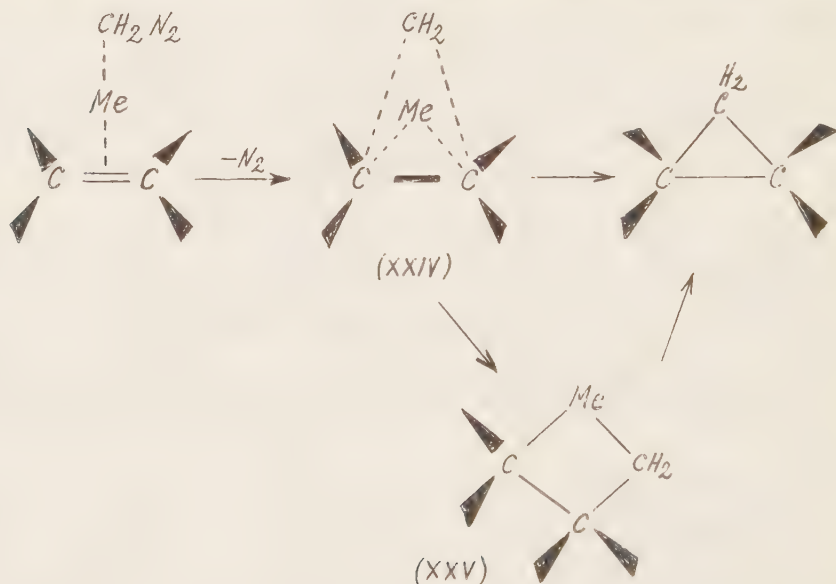
Anhand der Tabelle 2 erkennt man, daß die Struktur und Menge der Reaktionsprodukte in folgender Weise von der Struktur der Cyclo-dodecatrien-Nickel(O)-Komplex abhängt:

- 1.) Die Ausbeute an Methylenadditionsprodukten sinkt in der Reihe ttt-, tcc-, ccc-CDTNi(O) ab.
- 2.) Bei den Komplexen mit cis und trans C=C-Doppelbindungen findet die Addition nur an einer trans-Doppelbindung statt.
- 3.) Die Ausbeute an Produkten mit anelliertem Fünfring ist am höchsten im Falle des ttt-CDTNi; sie ist deutlich geringer beim ttc-CDT·Ni und sinkt auf 0 für tcc- und ccc-CDT·Ni.
- 4.) Die Ausbeute an Reaktionsprodukten mit anellierten Dreiringen ist am höchsten beim ttc-CDT-Ni.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von CDT-Ni(O)-Komplexen mit C_8H_{12}

Komplex	Produkte % bezogen auf einges. Komplex, Rest CDT			Summe
<i>ttt</i> -CDT-Ni	 8 %	 42,5 %	 7,65 %	58,1 %
<i>ttc</i> -CDT-Ni	 49,7 %	 MG = 204 7,8 %	 MG = 218 8,2 %	65,7 %
<i>tcc</i> -CDT-Ni	 21,6 %			21,6 %
<i>ccc</i> -CDT-Ni	 7,2 %			7,2 %

Bei der Diskussion dieser Ergebnisse gehe ich von der Vorstellung aus, daß die Cyclopropanisierung der Doppelbindungen die Zwischenstufe eines Metall-Olefin-Carben-Komplexes (XXIV) durchläuft. Diese Vorstellung wird insbesondere durch die in dem nächsten Abschnitt (s.S. 34) beschriebene Reaktion von Diazomethan mit Tris-(bicyclo(2,1,2)hepten-2)nickel unterstützt.

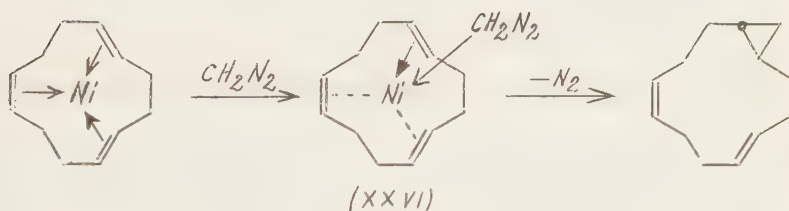


Die Frage, ob der Cyclopropanring direkt aus dem π -Komplex oder über die Zwischenstufe eines "Metallacyclobutans" (XXV) gebildet wird, sei zunächst dahingestellt. Die Stereospezifität der Addition des Methylen an die trans- $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen (Punkt 2) kann möglicherweise auf folgende Faktoren zurückgeführt werden:

- a) Das Methylen wird viel schneller an die trans-Doppelbindung als an die cis-Doppelbindung angelagert, d.h. die Stereospezifität liegt in der Natur der Doppelbindung begründet. Dieser Fall wäre mit der Epoxydation des ttc-CDT zu vergleichen,

wobei die trans-Doppelbindungen etwa 6 mal schneller epoxidiert werden als die cis-Doppelbindungen.

- b) Bei Eintritt eines neuen Liganden - des Diazomethans - in die Koordinationssphäre des Metalls werden die Bindungen zu den drei Doppelbindungen geschwächt, so daß sich zwei ablösen und das Metall nur noch an eine trans-C=C-Doppelbindung gebunden bleibt, an der es schließlich zur Methylenaddition kommt (XXVI).



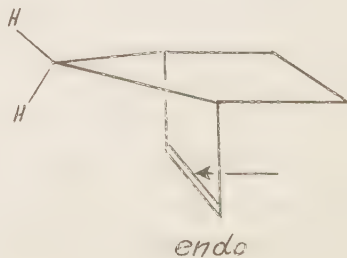
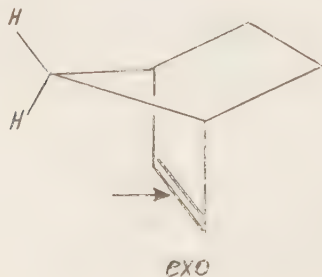
Bei dieser Betrachtungsweise steht die Stereospezifität in engem Zusammenhang mit der Komplexbindungstendenz von cis- und trans-Doppelbindungen, bzw. mit der Reihenfolge der Ablösung von cis- und trans-Doppelbindungen bei der Verdrängung der Cyclododecatriene aus ihren Ni-Komplexen. Jonas hat gezeigt, daß bei der Reaktion von tcc-CDT·Ni mit Phosphinen zunächst die cis-Doppelbindungen abgelöst werden¹⁸⁾. Sowohl die stereospezifische Addition an die trans-Doppelbindung als auch die geringe Ausbeute an Cyclopropanisierungsprodukten im Falle des ccc-CDT·Ni (Punkt 1) ließen sich somit erklären.

Zu den Ergebnissen der Punkte 3 und 4 kann vorläufig keine weitere Erklärung gegeben werden, da weitere Untersuchungen, insbesondere über die Abhängigkeit der Bildung von 3- und 5-Ringen von

der Diazomethankonzentration notwendig sind. Immerhin zeigt die Bildung des Kohlenwasserstoffes (XX), daß es nach der Addition eines Methylens oder sogar mehrerer Methylene an eine C=C-Bindung offensichtlich nicht zur Ablösung der restlichen zwei C=C-Bindungen kommt, da anderenfalls eine Methylenaddition an eine weitere Doppelbindung recht unwahrscheinlich wäre.

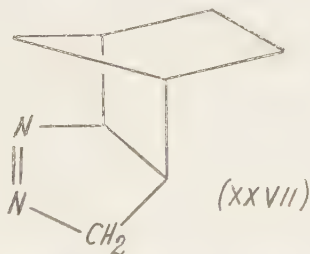
VI. Reaktion von Diazomethan mit Tris(bicyclo(2,2,1)hepten-2)-Nickel[(BCH)₃Ni]

Als rein olefinische Nickel(O)-Komplexe mit dreifach koordiniertem Nickel kennt man neben den CDT-Ni-Komplexen noch solche mit "gespannten" Olefinen - Dicyclopentadien, Bicyclo(2,1,2)-hepten-2 und trans-Cycloocten - als Liganden. Die Umsetzung dieser Typen mit Diazomethan wurde am Beispiel des relativ leicht zugänglichen (BCH)₃Ni²⁰⁾ untersucht. Aus den ¹H-NMR-Messungen an verschiedenen (BCH)Ni(O)-Komplexen geht hervor¹⁸⁾, daß das Metall in der exo-Stellung gebunden ist. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache und der Struktur des Methylenadduktes ergaben sich Möglichkeiten, Aussagen über den sterischen Verlauf der Methylenaddition an die C=C-Doppelbindung zu machen.



Farbloses $(\text{BCH})_3\text{Ni}(\text{O})$ wurde aus tiefrotem $\text{ttt-CDT}\cdot\text{Ni}$ und überschüssigem Bicyclohepten hergestellt und ohne weitere Isolierung eingesetzt. Das Reaktionsgemisch enthielt daher außer $(\text{BCH})_3\text{Ni}$ auch freies Bicyclohepten und ttt-CDT . Die Mischung wurde bei -78°C in Äther mit einem 75-fachen molaren Überschuß an Diazomethan umgesetzt. Die Reaktion verlief wesentlich langsamer als im Falle der $\text{CDT}\cdot\text{Ni}$ -Komplexe. Nach Aufarbeitung erhielt man ein Kohlenwasserstoffgemisch, das mit Hilfe der GC-MS-Kombination untersucht wurde. Die Resultate sind in der Tabelle (s.S. 29) angegeben. Von Interesse sind die Verbindungen mit dem Molekulargewicht 94 (Bicyclohepten), 108 (Ausbeute, bez. auf einges. $(\text{BCH})_3\text{Ni}$ 41 %), 136 (0,8 %) und 150 (5,5 %).

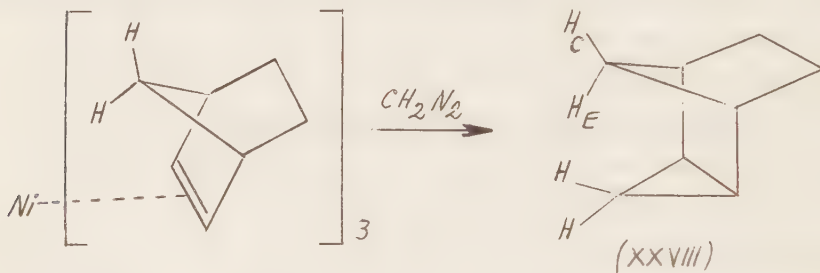
Bei den Verbindungen mit dem MG 136 und 150 kann es sich sowohl um Methylenaddukte (von 3 bzw. 4 Methylenen) als auch um Pyrazolin-Verbindungen (XXVII) handeln.



Das Gemisch enthält außerdem ttt-CDT , Bicyclo(10,0,1)tridecadien-(4,8) (4,4 %) und Bicyclo(10,0,3)pentadecadien-(4,8) (22 %). Da während der Reaktion von $(\text{BCH})_3\text{Ni}$ mit Diazomethan in Gegenwart eines großen Überschusses an Bicyclohepten ($\text{Ni}:\text{BCH} = 1:7$ eine Rückbildung des $\text{ttt-CDT}\cdot\text{Ni}$ wenig wahrscheinlich erscheint (s.o. Farben der Lösungen), handelt es sich hier eventuell um eine durch $(\text{BCH})_3\text{Ni}$ katalysierte Reaktion des ttt-CDT mit Diazomethan.

Diese Frage soll durch weitere Versuche geklärt werden.

Die Verbindung mit dem MG 108 wurde präparativ gaschromatographisch in reiner Form isoliert und anhand des ^1H -NMR-Spektrums (100 MHz) als Tricyclo(3,2,1,0^{3,4})octen identifiziert (XXVIII).



Aus der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Protonen H_C und H_E (s.S. 90) konnte geschlossen werden, daß der Cyclopropanring in exo-Stellung anelliert ist. Daraus geht hervor, daß das Methylen von der Seite des Metalls her die C=C-Doppelbindung des BCH angreift. Dieses Resultat steht mit der Vorstellung im Einklang, daß das Diazomethan bzw. ein Carben gleichzeitig mit der in die Reaktion eingehenden Doppelbindung am Metall komplex gebunden wird.

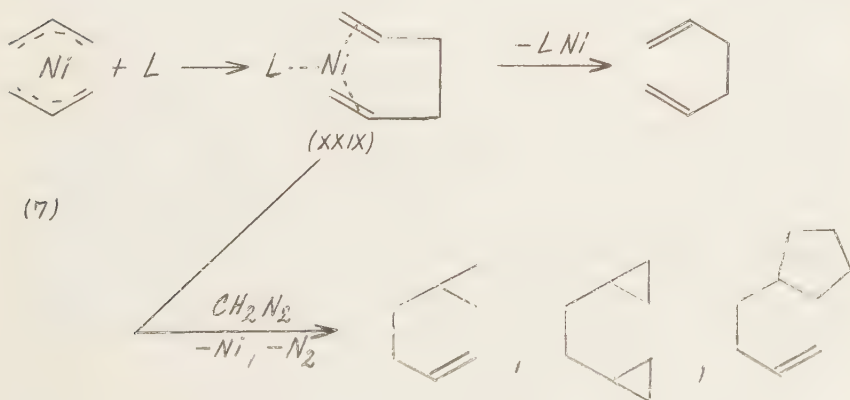
VII. Reaktion von Diazomethan mit Bis(π -allyl)nickel)

Im Gegensatz zu Nickel(0)-Verbindungen wie ttt-CDT-Nickel, Bis-(tricyclohexylphosphin)äthylennickel oder Tris(triphenylphosphin)-nickel wird das Bis(π -allyl)nickel formal den Nickel-II-Verbindungen mit Allyl-Gruppen als anionischen Liganden zugeordnet. Wie in den erwähnten Ni(0)-Verbindungen erreicht das Nickelatom im Bis(π -allyl)nickel eine 16er Elektronenkonfiguration und bil-

det daher wie CDT-Nickel bereits bei tiefen Temperaturen mit Elektronendonatoren 1:1-Addukte. Es war daher damit zu rechnen, daß Diazomethan bereits bei tiefen Temperaturen mit Bis(π -allyl)-nickel reagiert. Mit Kohlenoxid oder Phosphinen im Überschuß reagiert Bis(π -allyl)nickel unter Verdrängung und gleichzeitiger Verknüpfung der Allyl-Gruppen zum Diallyl; dabei entstehen gleichzeitig die entsprechenden NiL_4 -Komplexe.



Da es sich im Laufe der bisher geschilderten Untersuchungen gezeigt hatte, daß das Diazomethan von Nickel(0) bevorzugt komplex gebunden wird, war zu erwarten, daß es bei der Reaktion von Bis(π -allyl)nickel mit überschüssigem Diazomethan ebenfalls zur Diallyl-Bildung kommt. Als eine Zwischenstufe der Reaktion (7) könnte man einen Nickel(0)-Komplex (XXIX) mit Diallyl als Ligand formulieren:

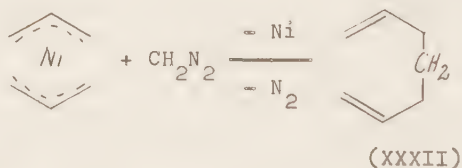


Handelt es sich bei dem Liganden L um Diazomethan (bzw. Carben), so sollte es in dieser Zwischenstufe, in Analogie zur Reaktion von CDT-Nickel (s.S. 25), zur Methylenaddition kommen.

Führt man die Analogie zur Reaktion mit Kohlenoxid weiter, so ist zu berücksichtigen, daß einige Homologe des Bis(π -allyl)-nickels Kohlenoxid unter Bildung von substituierten Diallylketonen ²¹⁾ einschieben. Z.B.:



Bis-(π -allyl)nickel sollte mit Diazomethan in Analogie dazu u.a. 1,6-Heptadien liefern (XXXII).



Als Grundlage für die spätere Diskussion der Ergebnisse fasse ich an dieser Stelle alle bisher bekannten Fakten, die die Stereochemie der Bis(π -allyl)nickel-Systeme betreffen, zusammen. Die ¹H-NMR-Spektren des Bis(π -Allyl)- bzw. Bis(π -methallyl)-nickels zeigen, daß die beiden Verbindungen in Lösung in zwei isomeren Formen existieren, die im Sinne der Abb. 1 als cis-trans-Isomere aufgefaßt werden.

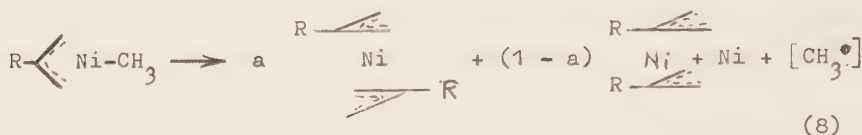


Abb. 1

Die Existenz einer *trans*-Form wurde im Falle des Bis(π -methallyl)-nickels durch Röntgenstrukturanalyse an einem Einzelkristall bestätigt ²²⁾. Für die *cis*-Form lagen bisher, außer in den ^1H -NMR-Spektren, keine direkten Hinweise vor. Das Verhältnis der beiden Isomeren beträgt beim Bis(π -allyl)nickel 3:1 und beim Bis(π -methallyl)nickel 2,3 : 1. Anhand von Modellbetrachtungen und der chemischen Verschiebungen wurden jeweils dem in größerer Konzentration vorhandenen Isomeren die *trans*- und dem in kleinerer Konzentration vorhandenen Isomeren die *cis*-Form zugeordnet ²³⁾. Zwischen den beiden Formen des Bis(π -allyl)- bzw. Bis(π -methallyl)nickels besteht ein schnelles thermisches Gleichgewicht, das allerdings unter bestimmten Bedingungen bei tiefen Temperaturen "eingefroren" werden kann, so daß im Prinzip die Möglichkeit besteht, das eine oder das andere Isomere anzureichern bzw. in reiner Form zu erhalten. Eine weitgehende Anreicherung von jeweils einem Isomeren gelang auf folgendem Wege ²⁴⁾²⁵⁾

π -Allyl- bzw. π -Methallyl-nickelmethyl zerfallen bereits bei Temperaturen von -60°C unter Disproportionierung und bilden

Bis(π -Allyl)- bzw. Bis(π -methallyl)Nickel (Gleichung 8):



R = H, CH₃

Offensichtlich handelt es sich um kinetisch kontrollierte Reaktionen, so daß die beiden Stereoisomeren in Konzentrationen anfallen, die sich von den Gleichgewichtsverhältnissen unterscheiden.

Beim Bis(π -allyl)nickel konnten auf diesem Wege cis,trans-Verhältnisse von ca. 1:8 und bei der Zersetzung des π -Allyl-nickelhydrids ²⁶⁾ sogar von 1:10 erzielt werden. Bis(π -methallyl)nickel dagegen fällt dabei in einem cis,trans-Verhältnis von ca. 2:1 an. Unerwarteterweise lieferte die Umsetzung des Bis(π -allyl)-nickels mit CH₂N₂ einen wertvollen Beitrag zur Aufklärung dieses stereochemischen Problems.

Bis(π -allyl)nickel wurde unter folgenden Bedingungen mit Diazomethan umgesetzt:

1. Eine ätherische Diazomethanolösung wurde im Überschuß bei 20°C portionsweise zu einer ätherischen Bis(π -allyl)nickellösung zugesetzt.
2. Gemäß 1 wurde bei -78°C gearbeitet.
3. In eine Lösung von Diazomethan in Toluol wurde bei tiefer Temperatur gasförmiges Diazomethan langsam eingeleitet.

Bei der Reaktion von Diazomethan mit Bis(π -allyl)nickel in Äther bei 20°C kommt es zu einer lebhaften Gasentwicklung und Abscheidung eines durch metallisches Nickel verunreinigten Polymethylens. Bis(π -allyl)nickel wird unter diesen Bedingungen vollständig erst durch einen ca. 10- bis 11-fach molaren Überschuß an Diazomethan zersetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches liefert ein recht kompliziertes Gemisch von C₆, C₇- und C₈-Olefinen, das ca. 50 % der eingesetzten Allyl-Gruppen enthält.

Durch kombinierte gaschromatographische und massenspektrometrische Analyse gelang es, die Zusammensetzung dieses Gemisches weitgehend aufzuklären bzw. sogar die einzelnen Komponenten quantitativ zu erfassen.

Gaschromatographisch wurde das Gemisch in einer apolaren Säule (Squalan) getrennt und die Komponenten im wesentlichen anhand der Retentionsindizes nach Kovatz²⁷⁾ identifiziert. Die Retentionsindices sämtlicher infrage kommender Dreiringverbindungen waren durch die Arbeiten von G. Schomburg²⁸⁾ bekannt. G. Schomburg hatte die betreffenden Dreiringverbindungen unter analytischen Gesichtspunkten durch thermische bzw. photochemische Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart der entsprechenden Olefine dargestellt.²⁹⁾

Zur Absicherung der auf diese Weise erzielten gaschromatographischen Identifizierung wurden die Produkte zusätzlich mit Hilfe der GC-MS-Kombination unter Verwendung von Kapillarsäulen analysiert.

Da auch die Massenspektren der Dreiringverbindungen und der infrage kommenden Kohlenwasserstoffe in den meisten Fällen aus

Arbeiten von D. Henneberg und G. Schomburg³⁰⁾ oder API-Vorlagen bekannt waren, konnte die Zuordnung der einzelnen Komponenten sichergestellt werden. Auf diesem Wege konnten von insgesamt 22 Komponenten^{+) 10}, die etwa 80 Gew.-% des KW-Gemisches ausmachen, identifiziert werden. Nach Hydrierung des Olefin-Gemisches ließen sich sogar 93 Gew.-% der Produkte identifizieren. Die Resultate sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Das Olefingemisch wurde bei 20° in Eisessig mit PtO₂ als Katalysator hydriert. Vergleicht man die Zusammensetzung vor und nach der Hydrierung, so stellt sich heraus, daß unter den angegebenen Bedingungen die Dreiringe nur zu einem kleinen Teil angegriffen werden. Nur das Dicyclopropyl macht eine Ausnahme, denn es wurde zu etwa 35 % an einem Dreiring aufhydriert.

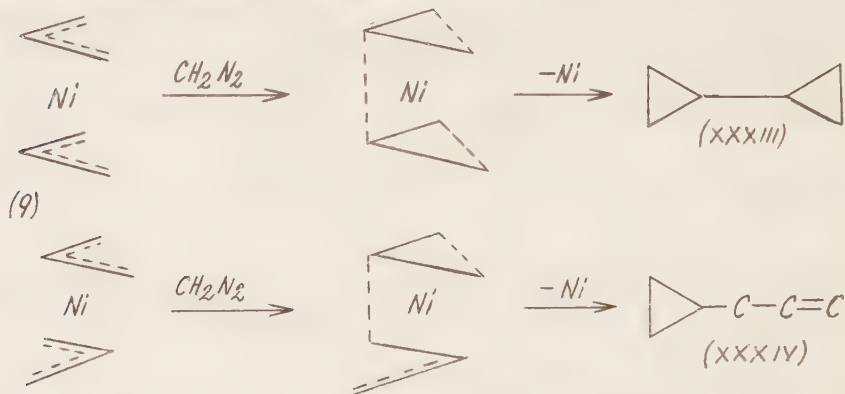
Über die Reaktion von Bis(π -allyl)nickel mit Diazomethan geben die Produkte, die Dreiringe enthalten, besonderen Aufschluß. Im C₆-Bereich findet man 3 Cyclopropanderivate, von denen das n-Propylcyclopropan offensichtlich durch eine gleichzeitige Hydrierung während der Diazomethanreaktion entsteht. 3-Cyclopropylpropen (XXXIV) und Dicyclopropyl (XXXIII) müssen als direkte Verknüpfungsprodukte zweier Allylgruppen angesehen werden. Die Verknüpfung erfolgt unter dem Einfluß des Diazomethans, ohne daß jedoch eine CH₂-Gruppe eingeschoben wird. Bemerkenswert ist, daß

+) Komponenten von weniger als 0,5 % wurden dabei nicht berücksichtigt.

Tabelle 3

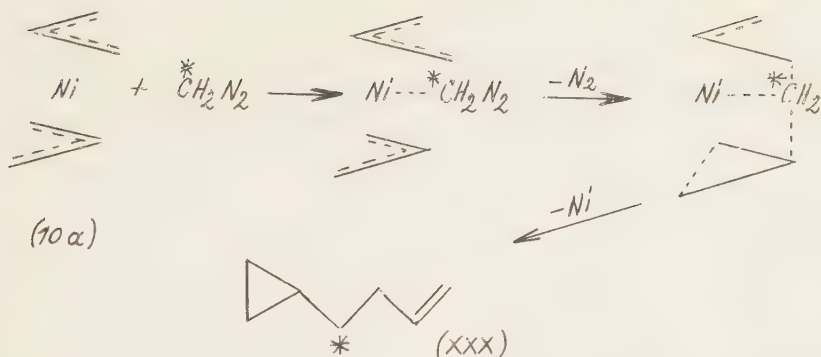
Produkt vor der Hydrierung			Produkt nach der Hydrierung		
Zuordnung	Gew%	I ^s x)	Zuordnung	Gew%	I ^s x)
$\begin{array}{c} \text{c} \\ \\ \text{c}-\text{c}-\text{c}-\text{c}-\text{c} \end{array}$	6,7	571	$\begin{array}{c} \text{c}-\text{c}-\text{c}-\text{c}-\text{c} \\ \\ \text{c} \\ \\ \text{c}-\text{c}-\text{c}-\text{c}-\text{c} \end{array}$	0,8 6,5	500 571
			$\begin{array}{c} \text{c} \\ \\ \text{c}-\text{c}-\text{c}-\text{c}-\text{c}-\text{c} \\ \\ \text{c}-\text{c}-\text{c}-\text{c}-\text{c}-\text{c} \end{array}$	1,3 8,0	587 600
	9,5	598		13,9 2,7	614,5 633,5
?	2,0	614,5			
?	2,5	633,5			
	15,2	646,5		9,8	646
?					
	6,0	694		5,7	700
	1,8	714			
	1,9	715			
					
	18,6	732		17,2	732
				5,6	800
				3,6	813
				7,3	827
10 Peaks (un-identifiziert)	27,3	827	8 Peaks (unidentifiziert)	6,9	

dabei die mittelständigen C-Atome der Allylgruppen an den C-C-Verknüpfungen beteiligt werden:

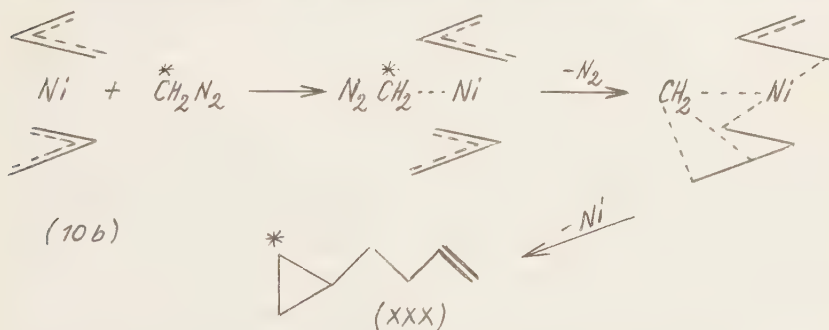


Der Übersichtlichkeit wegen habe ich die Reaktionen ausgehend von cis-, bzw. trans-Bis- π -allylnickel formuliert. Es soll damit noch kein Zusammenhang zwischen der Struktur des Ausgangsproduktes und der des Endproduktes hergestellt werden. Über die Entstehung des 2-Methylpentens sowie des Methylcyclopentans lassen sich vorläufig keine Aussagen machen. Im Hydrierungsprodukt finden sich zusätzlich n-Pentan, 3-Methylpentan und n-Hexan, die überwiegend wohl Produkte einer Polymerisation von Methylen sind. Ein Teil des n-Hexans stammt zweifellos von der Hydrierung der Cyclopropanderivate.

Im C_7 -Bereich finden sich Produkte, die durch Verknüpfung von je zwei Allylgruppen mit einer CH_2 -Gruppe entstanden sein müssen. Die Cyclopropylbutene bzw. bei gleichzeitiger Hydrierung das Cyclopropylbutan werden analog dem Cyclopropylpropen jedoch unter Einschiebung einer CH_2 -Gruppe durch Verknüpfung eines endständigen C-Atoms mit einem mittelständigen C-Atom einer Allylgruppe gebildet.

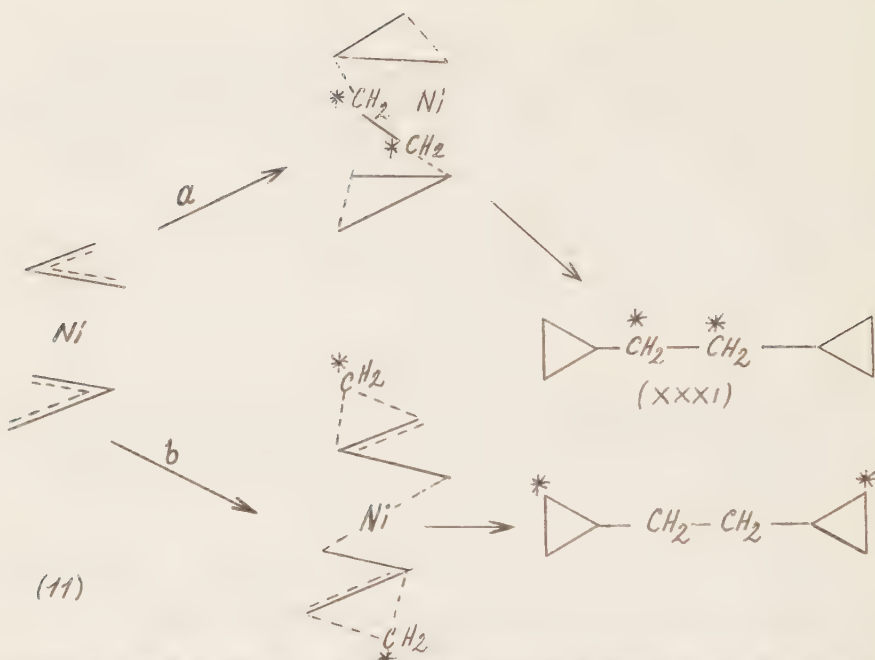


Die anderen Isomeren sind Produkte einer möglicherweise durch metallisches Nickel katalysierte Isomerisierung. Es läßt sich nicht ausschließen, daß XXXV auch auf folgendem Weg entsteht:



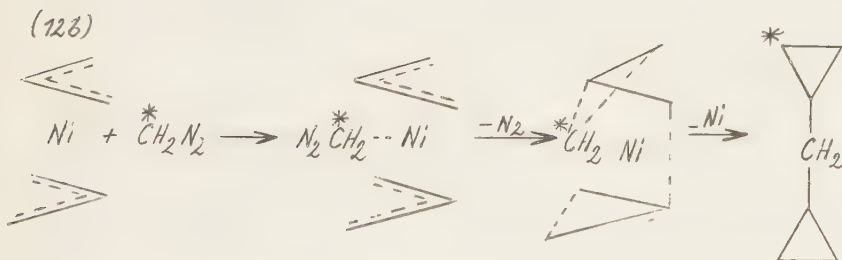
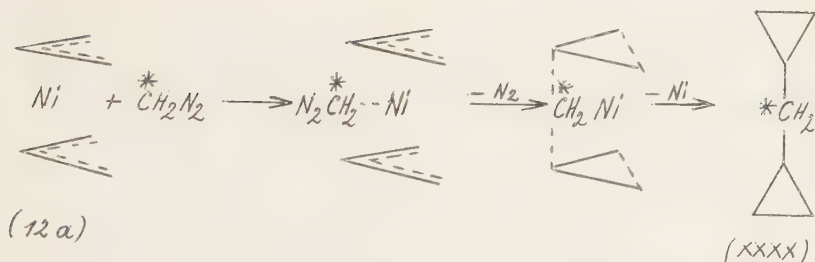
Unter dem Einfluß des Diazomethans werden zunächst die beiden Allylgruppen zum Diallyl verknüpft und dann eine der beiden Doppelbindungen "cyclopropanisiert".

Ganz analog könnte das Dicyclopropyläthan des C_8 -Bereichs auf zwei Wegen entstehen:



d.h. es kann eine zweifache "Cyclopropanisierung" des Diallyls erfolgen oder aber es werden zwei CH_2 -Gruppen eingeschoben, wie das z.B. auch beim CDT-Ni sogar mit drei CH_2 -Gruppen beobachtet wurde.

Das interessanteste Reaktionsprodukt ist zweifellos das Dicyclopropylmethan, das durch Einschlebung einer CH_2 -Gruppe und zweifachen Ringschluß in den Allylgruppen oder über Cyclopropylpropen und dessen "Cyclopropanisierung" entstanden sein kann:



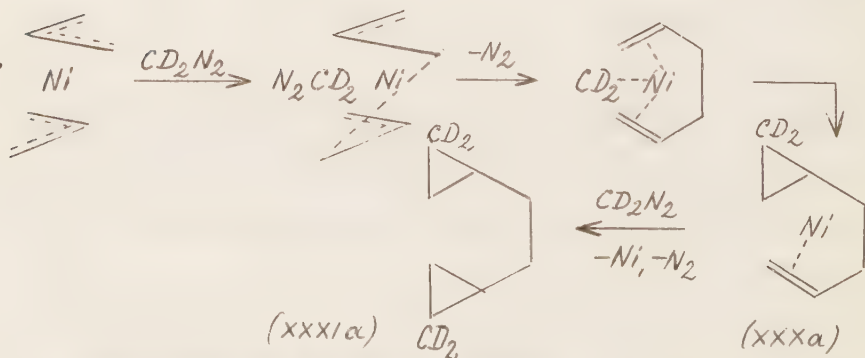
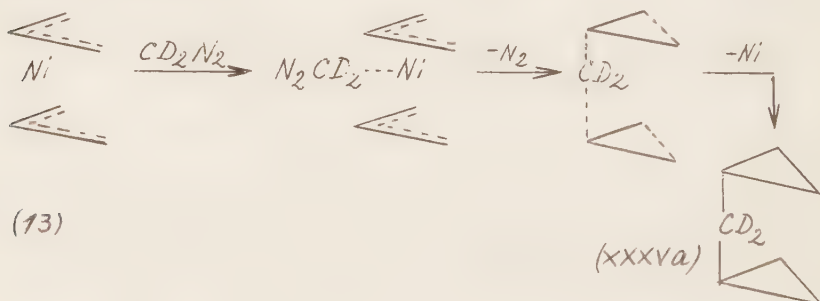
Versuche mit deuteriertem Diazomethan sollten eine Entscheidung darüber möglich machen, ob

1. das Dicyclopropylmethan gemäß 12a oder 12b entsteht
2. das Cyclopropylbuten gemäß 10a oder 10b gebildet wird
3. das 1,2-Dicyclopropyläthan gemäß 11a oder 11b zustande kommt, da bei den Reaktionen gemäß den Wegen b die $CH_2=$ Gruppen des Diazomethans jeweils Bestandteil der Dreiringe werden, nicht aber, wenn die Reaktionen den Wegen a folgen.

Die Versuche wurden von H. Bönemann, der sich speziell mit dem Problem der Stereoisomerie der Bis(π -allyl)nickel-Systeme beschäftigt, fortgeführt und führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Es konnte gezeigt werden, daß Dicyclopropylmethan auf dem Wege a, Cyclopropylbuten und 1,2-Dicyclopropyläthan auf den Wegen b entstehen. Damit wird die Vorstellung, daß Dicyclopropylmethan aus dem cis-Bis(π -allyl)nickel entsteht, stark gestützt.

2. Leitet man gasförmiges CD_2N_2 langsam bei $-100^\circ C$ in eine Lösung von Bis(π -allyl)nickel ein, so entstehen als Reaktionsprodukte lediglich Diallyl, 4-Cyclopropylbuten-1 (XXXa), 1,2-Dicyclopropyläthan (XXXIa) und Dicyclopropylmethan (XXXVa) gemäß Gleichung 13:



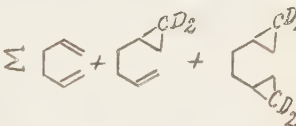
3. Deuterodiazomethan wurde mit Lösungen von Bis(π -allyl)nickel umgesetzt, in denen die beiden cis/trans-Isomeren in verschiedenen Verhältnissen vorlagen. Im Reaktionsprodukt traten Dicyclopropylmethan einerseits sowie Diallyl, Dicyclopropyläthan und

Cyclopropylbuten andererseits genau entsprechend dem anhand der ^1H -NMR-Spektren gefundenen Verhältnis an cis bzw. trans Bis-(π -allyl)nickel auf (s. Tabelle 4).

Tabelle 4

Isomeren-Verhältnis im Bis- π -allylnickel laut ^1H -NMR-Spektrum

mit CD_2N_2
erhaltende Produkte

Meßtemp. $^{\circ}\text{C}$	% cis	% trans	Mol% aus cis 	Mol% aus trans 
-75	5,5	94,5	6	93
-60	12,2	87,8	12	86
-55	20,0	80,0	21	77
-30	25,0	75,0	26	73

Mit Hilfe dieser Versuche konnte der Reaktionsverlauf der Umsetzung von Diazomethan mit cis- bzw. trans Bis(π -allyl)nickel gemäß Gl. 12a, 10b und 11b bewiesen und die Existenz eines cis Bis(π -allyl)nickels in Lösung auch auf chemischem Wege sichergestellt werden.

Abschließend sind noch Ergebnisse von Umsetzungen von Bis(π -allyl)-nickel mit überschüssigem Diazomethan bei -78°C zu schildern. Bei -78° verläuft die Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen wesentlich langsamer. Für die vollständige Zersetzung des Bis-(π -allyl)nickels war ein 13-facher molarer Überschuß an Diazomethan notwendig. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch wurde wieder mit Hilfe der GC-MS-Kombination analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt:

Tabelle 5

Reaktionsprodukte der Umsetzung von Bis(π -allyl)nickel mit Diazomethan bei -78°C

GC Zuordnung	I ^S Tabel.	I ^S gef.	Gew. %	Molekül Peak
1. Mehrere Peaks			0,4	
2. Hexadien-1,5			24,6	
3. mehrere Peaks			2,7	
4. 1-Cyclopropyl- buten-3	694	694	20,2	96
5. -			0,1	
6. Dicyclopropyl- äthan	827	827	6,5	110
7. Bicyclo(3,0,3)- octen-2			11,0	108
8. -				108
9. -			0,7	
10. -			1,8	
11. COD-1,3			1,0	108
12. -			0,1	
13. COD-1,5			25,8	108

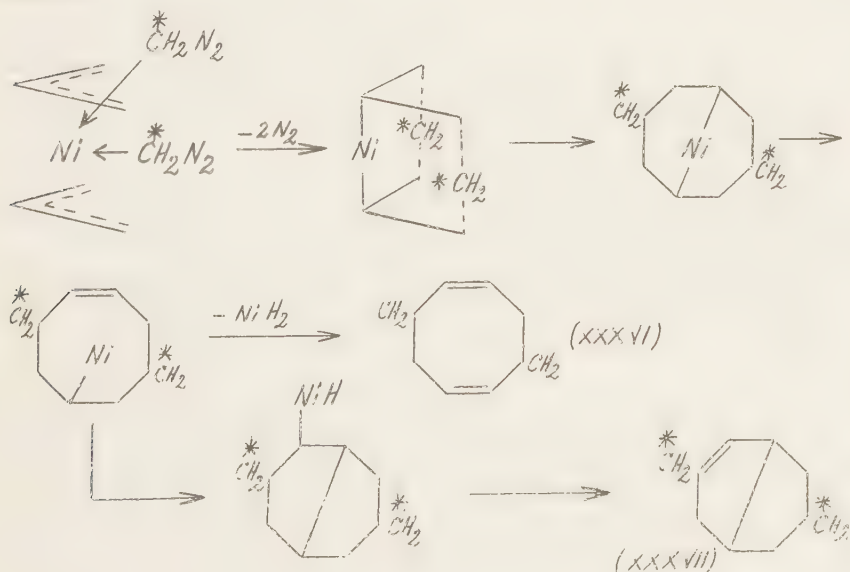
Peaks 7, 11, und 13 wurden durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen von Testsubstanzen identifiziert.

Vergleicht man die Tabellen 3 und 5, so ergeben sich folgende Unterschiede in der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der bei 20°C bzw. -78°C erhaltenen Reaktionsprodukte von Diazomethan mit Bis(π -allyl)nickel:

1. Bei -78°C entstehen wesentlich mehr Reaktionsprodukte im C_8 -Bereich (ca. 45 % der Gesamtmenge) als bei 20°C .

2. Die bei 20° aus Diazomethan und cis-Bis(π -allyl)nickel entstehenden Reaktionsprodukte - Dicyclopropyl (XXXIII) und Dicyclopropylmethan (XXXV) - sind nicht vorhanden.

3. Neben den bisher aufgeführten Reaktionsprodukten Diallyl-, 4-Cyclopropylbuten-1 (XXX) und 1,2-Dicyclopropyläthan (XXXI) findet man in erheblichen Mengen (25,8 %) Cyclooctadien-1,5 (XXXVI) (neben 1 % COD-1,3) sowie kleinere Mengen an Bicyclo-(3,0,3)octen-2 (XXXVII) (11 %). Über die Entstehung dieser Verbindungen lassen sich bisher nur Vermutungen äußern. Immerhin ist folgender Weg, ausgehend von cis-Bis(π -allyl)nickel denkbar:



d.h., Cyclooctadien-1,5 und Bicycloocten sind Produkte eines Angriffs zweier Diazomethanmoleküle auf ein cis-Bis(π -allyl)nickel. Das Auftreten eines Nickelhydrids liefert gleichzeitig eine Erklärung dafür, daß in den Produkten gemäß Tabelle 3 gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten sind, die als Folgeprodukte einer Hydrierung mittels Nickelhydrid anzusehen sind.

Zusammenfassung

- 1.) Bis(tricyclohexylphosphin)äthylennickel reagiert bei -78°C in Toluol mit Diazomethan unter Verdrängung des Äthylens und Bildung eines in Lösung unterhalb -50°C stabilen Bis(tricyclohexylphosphin)diazomethannickels - des ersten Diazomethan-Metall-Komplexes. Ein analoger Komplex bildet sich auch mit Diphenyldiazomethan. Bis(tricyclohexylphosphin)diazomethannickel reagiert bei -78°C mit 2 Mol CO/Mol Komplex unter Verdrängung des Diazomethans. Dabei kommt es teilweise zur Zersetzung des Diazomethans unter Stickstoffentwicklung.
- 2.) In Gegenwart von Bis(tricyclohexylphosphin)äthylennickel wird Diazomethan bei 20°C katalytisch zersetzt, und es entstehen Stickstoff, Polymethylen und kleine Mengen Äthylen.
- 3.) Tetrakis(triphenylphosphin)nickel katalysiert sowohl bei -78°C als auch bei 20° die Zersetzung des Diazomethans. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte - Äthylen und Polymethylen - hängt vom Molverhältnis $\text{CH}_2\text{N}_2 : [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni}$ und der Zugabegeschwindigkeit des Diazomethans ab. Die Äthylenbildung erfolgt offenbar in homogener Phase, während das Polymethylen an metallisch ausgeschiedenem Nickel gebildet wird.
- 4.) ttt-CDT-Ni liefert mit Diazomethan neben anderen, bereits bekannten Produkten Tricyclo(11,0,3,0^{4,6})hexadecen-8 (XX).



(XX)

ttc-, tcc- und ccc-CDT-Ni reagieren bei -78°C mit Diazomethan unter Anlagerung von einer bzw. drei Methylengruppen an die Cyclododecatriene. Im Falle des ttc- und tcc-CDT-Ni lagert sich das Methylen stereospezifisch an eine trans-Doppelbindung an.

3.3 Tris(bicyclohepten)nickel reagiert bei -78°C mit Diazomethan unter Bildung von "exo"-Tricyclo(3,2,1,0^{3,5})octan (XXVIII).



(XXVIII)

Im Tris(bicyclohepten)nickel ist das Nickel in exo-Stellung gebunden. Man kann daher schließen, daß das Methylen von der Seite des Metalls her an die C=C Doppelbindung angelagert wird.

6.) Bis(π -allyl)nickel liefert bei 20°C mit überschüssigem Diazomethan ein Gemisch von wenigstens 50 % Kohlenwasserstoffen im C₆, C₇- und C₈-Bereich, die durch kombinierte gaschromatographische und massenspektrometrische Analyse identifiziert werden konnten. Die Kohlenwasserstoffe entstehen durch Einschlebung bzw. Addition von Methylengruppen in bzw. an Allylgruppen des Bis(π -allyl)nickels. Dicyclopropyl und Dicyclopropylmethan sind charakteristische Reaktionsprodukte des cis-Bis(π -allyl)nickels. Vom trans-Bis(π -allyl)nickel leiten sich u.a. 1-Cyclopropylbuten-3 und 1,2-Dicyclopropyläthan ab. Läßt man Bis(π -allyl)nickel bei -100°C mit Diazomethan im Überschuß reagieren, so entstehen selektiv 4-Cyclopropylbuten-1, 1,2-Dicyclopropyläthan und Diallyl aus trans- und Dicyclopropylmethan aus cis-Bis(π -allyl)nickel. Das Mengenverhältnis von Dicyclopropylmethan zur Summe der drei anderen Kohlenwasserstoffe stimmt mit dem anhand der ¹H-NMR-Spektren ermittelten Verhältnis von cis- zu trans-Bis(π -allyl)nickel quantitativ überein. Damit konnte erstmals auf chemischem Wege die Existenz von cis-trans-Isomeren des Bis-(π -allyl)nickels nachgewiesen werden.

Experimenteller Teil

I. Allgemeine Hinweise

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Nickelverbindungen sind empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser. Die Versuche mußten daher unter Luftausschluß durchgeführt werden. Als Schutzgas wurde Argon verwendet. Die Lösungsmittel Äther, Dibutyläther, Pentan, Benzol, Toluol wurden über Natriumdraht getrocknet und anschließend unter Argon in Umlaufdestillationsapparaturen mit Natrium-Kalium-Legierung oder Natriumaluminiumtetraäthyl absolutiert.

II. Darstellung und Reinigung der Ausgangsstoffe

Die käuflichen Phosphine, Triphenylphosphin und Tricyclohexylphosphin, wurden aus Aceton umkristallisiert und unter Argon aufbewahrt.

Die Olefine Bicyclo-(2,1,2)-hepten-2, und die Cyclododeca-(1,5,9)triene waren vorrätig.

Kohlenoxyd und Äthylen wurden zur Reinigung durch eine mit Monoäthoxyaluminiumdiäthyl gefüllte Waschflasche geleitet.

Diazomethan wurde durch Einwirkung von 50 %iger Kalilauge auf N-Nitroso-N-Methylharnstoff in ätherischer Lösung dargestellt²⁹⁾, die Lösung über festem KOH getrocknet und anschließend im ÖV in eine auf -78°C gekühlte Falle abdestilliert. Diphenyldiazomethan wurde nach H. Staudinger, E. Anhes und F. Pfenniger³⁰⁾ durch Dehydrierung von Benzophenonhydrazon mit gelbem Quecksilberoxid in Pentan dargestellt. Das Rohprodukt kristallisierte man aus Pentan um.

Die Nickelverbindungen wurden nach den von G. Wilke und Mitarbeitern beschriebenen Methoden dargestellt: ttt-Cyclododecatrien(1,5,9)nickel(0)⁴⁾, ttc, tcc- und ccc-Cyclododecatrien-(1,5,9)nickel(0)¹⁸⁾, Tris(bicyclohepten)nickel(0)²⁰⁾, Bis(triphenylphosphin)äthylennickel(0)⁹⁾ und Bis(tricyclohexylphosphin)äthylennickel(0)³⁾, Tetrakis(triphenylphosphin)nickel(0)²⁾ Bis(π -allyl)nickel⁴⁾.

Die für die Reduktion benötigten Aluminiumalkyle wurden durch Destillation im HV⁺⁾ gereinigt. Äthoxyaluminiumdiäthyl stellte man aus Triäthylaluminium und Äthanol in Benzol her. Das Rohprodukt wurde im HV destilliert.

III. Analysenverfahren

A. Bestimmung des Nickelgehaltes

In ein etwa 50 ccm fassendes Kölbchen werden je nach Nickelgehalt 100 bis 200 mg der zu analysierenden Verbindung unter Argon eingewogen, in 5 ccm Benzol oder Äther gelöst und mit 2 ccm 5 N HCl und Luft zersetzt. Ist die organische Phase farblos, wird sie von der wässrigen Nickelsalz-Lösung mit einer Pipette abgetrennt. Man wäscht noch zwei- bis dreimal mit Lösungsmittel nach und kocht die Nickellösung, um die organischen Lösungsmittelreste bzw. H_2O_2 , falls dieses für die Zersetzung benutzt wurde, zu entfernen. Die abgekühlte Nickellösung wird mit NH_3 im Überschuß versetzt und in Gegenwart von Murexid als Indikator mit einer 0,01 M Komplexon-III-Lösung titriert.

Bei Zersetzung von phosphinhaltigen Nickelkomplexen verwendet

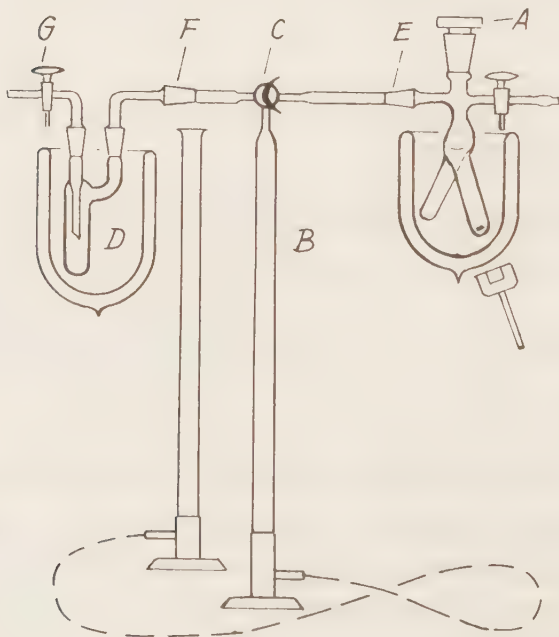
+) HV = Hochvakuum 10^{-3} - 10^{-4} Torr

man anstatt der Salzsäure 5 N Salpetersäure.

B. Bestimmung des Diazomethans

Den Diazomethangehalt der ätherischen Lösung bestimmt man durch Zugabe überschüssiger 0,1 N ätherischer Benzoesäurelösung, die anschließend mit 0,1 N KOH ³¹⁾ zurücktitriert wird.

IV. Apparatur für die Zugabe von Diazomethan in einem geschlossenen System



Da sich Diazomethanolösungen bei der Berührung mit Glasschliffen zersetzen, mußten bei der Konstruktion der Apparatur solche Berührungspunkte vermieden werden. Die Apparatur (Abb. 2) besteht aus einem ca. 500 ccm fassenden Zweischenkel-Reaktionsgefäß (A), einer 200 ccm Gasbürette (B) mit einem Zweiwegehahn (C) und einer ca. 100 ccm fassender Kuhl falle (D), die miteinander über Schliffe (E) und (F) verbunden sind. Die Apparatur erlaubt einerseits die während der Reaktion sich entwickelnden Gase direkt zu messen (A verbunden mit B) und andererseits nach beendeter Reaktion durch Evakuieren bei (G) (A verbunden mit D) die Gase in der Kuhl falle (D) bei -180°C zu kondensieren und nach dem Auftauen der Kuhl falle auf 20°C das Gesamtvolumen der kondensierten Gase an der Gasbürette (B verbunden mit D) abzulesen.

V. Verdrängung des Äthylens aus Bis-(tricyclohexylphosphin)-äthylennickel mit Diazomethan bzw. Diphenyl-diazomethan bei -78°C

A. Verdrängung mit Diazomethan

Versuch 1:

Der Versuch wurde in der auf Seite 58 beschriebenen Apparatur durchgeführt. In den Schenkeln des Gefäßes A wurden $0,1177\text{ g}$ ($0,18\text{ mmol}$) Bis(tricyclohexylphosphin)äthylen-nickel in 30 ccm Toluol bzw. $1,5\text{ ccm}$ $1,0\text{ M}$ atherische Diazomethanolösung vorgelegt (Molverh. CH_2N_2 : Komplex = $10 : 1$) und die beiden Lösungen auf -78°C gekühlt. Der Hahn G wurde zur Gasbürette hin geöffnet, die Quecksilberniveaus ausgeglichen und durch Drehen des Gefäßes A (in Schliff E) die Diazomethanolösung zur Lösung des Komplexes gegeben. Die ursprünglich gelbe Farbe schlug da-

bei nach tiefbraun um. Die Reaktionslösung wurde mit Hilfe eines kleinen mit Teflon überzogenen Magnets bei -78°C gerührt. Nach beendeter Gasentwicklung (30 min.), die mit Hilfe der angeschlossenen Gasbürette beobachtet wurde, saugte man die in der Reaktionslösung gelösten Gase bei 0,4 Torr in die mit fl. Stickstoff gekühlte Falle D ein (30 min.). ^{*)} Die Kühlfalle D, deren Volumen bekannt war, wurde mit der Gasbürette verbunden und auf Raumtemperatur erwärmt, so daß man an Hand des im System herrschenden Druckes und Volumens die Gesamtgasmenge ermitteln konnte. Man fand 153 ccm Gas von 70 Torr/ 20°C entsprechend 13,1 Nccm Gas. Laut MS-Analyse setzte sich das Gas nach Abzug von Toluol, Äther und Argon folgendermaßen zusammen: 3,9 Nccm Äthylen oder 97 % d.Th. und 1,2 Nccm N_2 . Es war zunächst nicht auszuschließen, daß ein Teil des gefundenen Äthylens durch die Zersetzung des Diazomethans entstanden ist. Wie jedoch Versuche (s.S. 67) zeigten, zersetzt sich Diazomethan unter diesen Bedingungen praktisch nicht.

• B. Verdrängung mit Diphenyldiazomethan 32)

Versuch 2:

Analog dem Versuch 1 wurden 2,6669 g (4,35 mM) Bis(tricyclohexylphosphin)äthylennickel in 40 ccm Toluol mit 0,8837 g (4,5 mM) Diphenyldiazomethan in 10 ccm Toluol bei -78°C versetzt. Reaktionsdauer 30 Min.. Nach beendeter Reaktion wurden die Gase innerhalb 1 Std. bei 0,4 Torr in die mit fl. Stickstoff gekühlte Falle gesaugt. Nach Auftauen erhielt man 187 ccm Gas von 320 Torr/ 20°C entsprechend 72,8 Nccm.

*) Wie ein Kontrollversuch zeigte, ist die Lösung nach dieser Zeit frei von Äthylen.

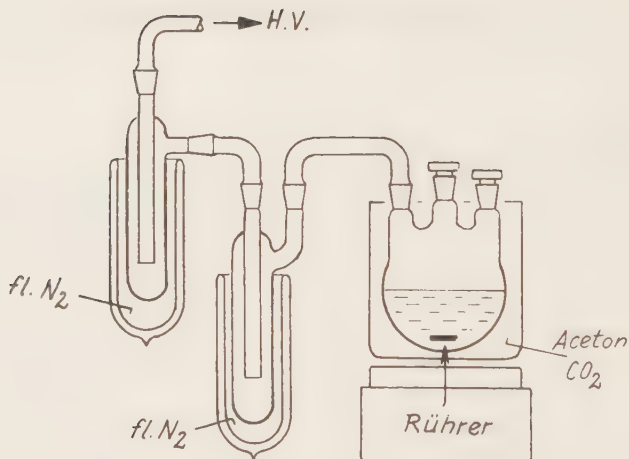
MS-Analyse (in Mol%): 0,8 % O₂; 7 % N₂; 88 % Äthylen und 4,2 % Toluol; d.s. 64 N ccm Äthylen = 65 % d.Th.

VI. Nachweis des komplexgebundenen Diazomethan durch Verdrängung mit Kohlenoxyd

Versuch 3

Verdrängung nach 4 Stunden

In einem mit Schwanzhahn und Magnetrührer versehenen 100 ccm Zweihalskolben wurden 1,2934 g (2,0 mmol) Bis(tricyclohexylphosphin)äthylennickel in 30 ccm Toluol gelöst. Zu dieser Lösung gab man innerhalb von 5 Min. bei -78°C und unter Rühren aus einer Fortunapipette 2,4 ccm 0,84 (2,0 mmol) ätherische Diazomethan-Lösung tropfenweise hinzu (Molverh. CH₂N₂ : Komplex = 1 : 1). Man ließ die Lösung 2 Std. stehen und anschließend wurde das Reaktionsgefäß an ein Hochvakuumsystem angeschlossen und die Reaktionslösung 2 Std. bei -78°C und 10⁻⁴ Torr unter Rühren destilliert (s. Abb. 3), um die bei der Reaktion entstandenen Gase, Äther und das eventuell nicht umgesetzte Diazomethan zu entfernen. Das bei -180°C abgefangene Kondensat enthielt kein Diazomethan. Das gleichbleibende Vakuum während der Destillation zeigte an, daß keine Stickstoffentwicklung stattfand. In das evakuierte Gefäß leitete man nun bei gleichbleibender Temperatur und unter Rühren aus einem Gasometer Kohlenoxyd von 1 Atm. bis zur Sättigung ein. Die Aufnahme von 80 Nccm CO oder 1,78 Mol CO/Mol Komplex dauerte 40 Min. und ist auf Diagramm 1 (S. 66) Kurve 1 dargestellt.



Nach beendeter Carbonylierung setzte sich eine Gasprobe aus dem Reaktionskolben (Gasinhalt bei -78° 363 Nccm) laut Massenspektrum aus (in Mol %) 91,7 % CO , 7,2 % N_2 und 1,1 % O_2 zusammen. Da das verwendete Kohlenoxyd stickstofffrei war (zahlreiche Untersuchungen ergaben eine Reinheit von mindestens 98 %), muß die nach Abzug des Luftstickstoff (4 mal O_2 -Menge) gebliebene Stickstoffmenge durch die Zersetzung des Diazomethans entstanden sein:

$$26,1 \text{ Nccm } \text{N}_2 - 4 \times 4 \text{ Nccm } \text{N}_2 = 0,45 \text{ mmol } \text{N}_2$$

Die Lösung wurde nun auf gleiche Weise wie vor der Carbonylie-

nung bei -78°C im HV destilliert. Nach beendeter Destillation wurde das Diazomethan im Destillat wie auf Seite 61 beschrieben bestimmt. Verbraucht wurden 9,7 ccm 0,1 N $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ entsprechend 0,97 mMol Diazomethan.

Eingesetztes Diazomethan:	2,0 mMol
Gefunden als CH_2N_2	0,97 mMol (48,5 %)
Gefunden als N_2	0,45 mMol (22,5 %)
Insgesamt:	1,42 mMol (71,0 %)

Die Versuche 4 bis 7 wurden analog dem Versuch 3 durchgeführt.

Versuch 4

Verdrängung nach 14 Stunden

Eingesetzt 1,5284 g (2,35 mMol) $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{NiC}_2\text{H}_4$ in 40 ccm Toluol und 7,8 ccm 0,30 M (2,32 mMol) ätherische Diazomethanlösung. Kohlenoxyd eingeleitet; nach 14 Std. Kohlenoxydaufnahme: 98 N ccm oder 1,86 Mol CO/Mol Komplex (Diagramm 1 Kurve 2 S. 66).

Zusammensetzung des Gases im Reaktionskolben (Gasinhalt bei -78°C 186 Nccm) nach Carbonylierung (in Mol%): 0,4 % Äthylen, 2,6 % O_2 , 16,2 % N_2 und 80,8 % CO.

Stickstoff aus Diazomethan: 30,1 N ccm = $4 \times 4,8$ Nccm = 10,9 Nccm. Das verdrängte Diazomethan verbraucht 16 ccm 0,1 N $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ entsprechend 1,60 mMol CH_2N_2 .

Eingesetztes CH_2N_2 :	2,32 mMol
Gefunden als CH_2N_2 :	1,60 mMol (69,0 %)
Gefunden als N_2 :	0,48 mMol (20,7 %)
Insgesamt:	2,08 mMol (89,7 %)

Versuch 5

Verdrängung nach 17 Stunden

Eingesetzt 1,9224 g (2,95 mMol) $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{NiC}_2\text{H}_4$ in 40 ccm Toluol und 4,9 ccm 0,6 M (2,95 mMol) ätherische Diazomethanlösung. Kohlenoxyd eingeleitet; nach 17 Std. Kohlenoxydaufnahme: 116,5 N ccm oder 1,76 Mol CO/Mol Komplex (Diagramm 1, Kurve 3, S. 66).

Zusammensetzung des Gases im Reaktionskolben (Gasinhalt bei -78°C 186 N ccm) nach Carbonylierung (in Mol %): 0,8 % Äthylen, 82,2 % CO, 1,6 % O_2 , 15,4 % N_2 .

Stickstoff aus Diazomethan: 28,6 N-ccm - $4 \times 2,98$ N ccm = 16,7 Nccm. Das verdrängte Diazomethan verbrauchte 18,1 ccm 0,1

$\text{N C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ entsprechend 1,81 mMol CH_2N_2 .

Eingesetztes CH_2N_2 :	2,95 mMol
Gefunden als CH_2N_2 :	1,81 mMol (61,5 %)
Gefunden als N_2 :	0,75 mMol (25,4 %)
Insgesamt	2,56 mMol (86,9 %)

Versuch 6

Verdrängung nach 18 Stunden

Eingesetzt 1,7398 g (2,7 mMol) $[(C_6H_{11})_3P]_2NiC_2H_4$ in 40 ccm Toluol bei $-78^\circ C$ und 2,45 ccm 1,1 M (2,7 mMol) ätherische Diazomethanolösung. Kohlenoxyd eingeleitet; nach 18 Std. Kohlenoxydaufnahme: 102,5 Nccm oder 1,7 mMol CO/Komplex (Diagramm 1, Kurve 4, S. 66).

Zusammensetzung des Gases im Reaktionskolben (Gasinhalt bei $-78^\circ C$ 186 Nccm) nach Carbonylierung (in Mol %): 1,4 % Äthylen, 83,5 % CO, 1,4 % O_2 , 13,7 % N_2 .

Stickstoff aus Diazomethan: 25,5 N ccm = $4 \times 2,6$ Nccm = 15,1 Nccm.

Das verdrängte Diazomethan verbrauchte 8,8 ccm 0,1 M C_6H_5COOH entsprechend 0,88 mMol CH_2N_2 .

Eingesetztes CH_2N_2 : 2,70 mMol

Gefunden als CH_2N_2 : 0,88 mMol (32,6 %)

Gefunden als N_2 : 0,67 mMol (24,4 %)

Insgesamt 1,55 mMol (57,0 %)

Versuch 7

Verdrängung nach 65 Stunden

Eingesetzt 1,1112 g (1,7 mMol) $[(C_6H_{11})_3P]_2NiC_2H_4$ in 40 ccm Toluol und 1,68 ccm 0,84 M (1,41 mMol) ätherische Diazomethanolösung. Kohlenoxyd eingeleitet; nach 65 Std. Kohlenoxydaufnahme: 70 Nccm oder 1,82 Mol CO/Mol Komplex Diagramm 1 Kurve 6).

Zusammensetzung des Gases im Reaktionskolben (Gasinhalt bei $-78^\circ C$ 242 Nccm) nach Carbonylierung (in Mol%): 0,5 % O_2 , 1,1% Äthylen, 92,8 % CO, 5,5 % N_2 .

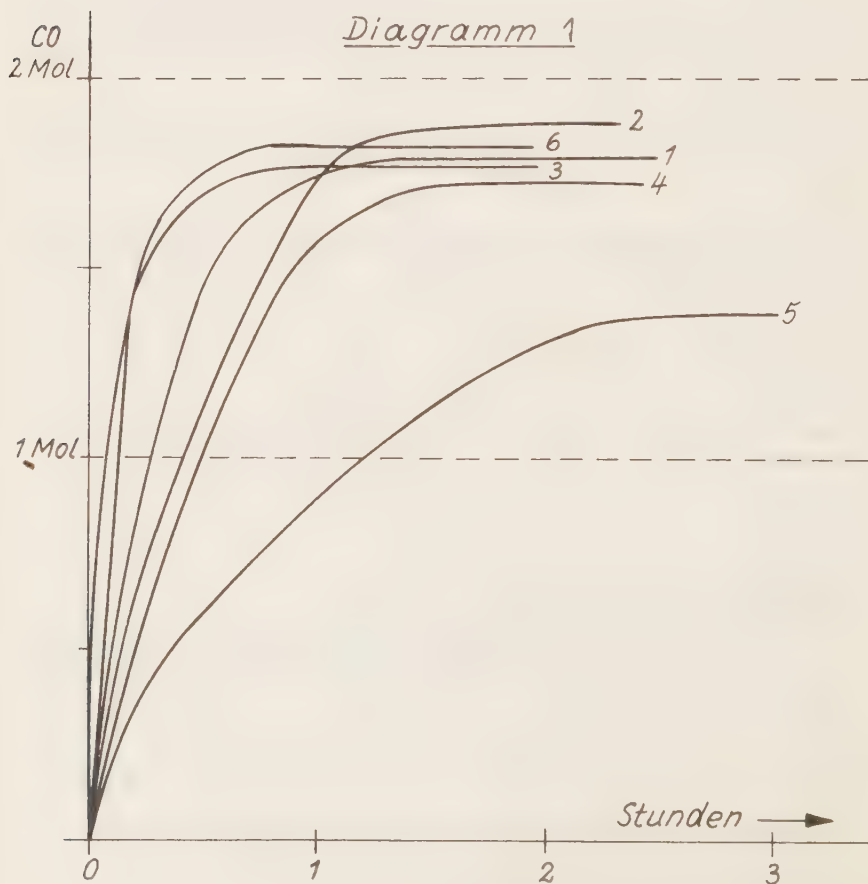
Stickstoff aus Diazomethan 13,3 Nccm = $4 \times 0,9 \text{ Nccm} = 9,7 \text{ Nccm}$.
 Das verdrängte Diazomethan verbrauchte 8,5 ccm 0,1 N $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
 entsprechend 0,85 mMol CH_2N_2

Eingesetztes CH_2N_2 : 1,41 mMol

Gefunden als CH_2N_2 : 0,85 mMol (60,0 %)

Gefunden als N_2 : 0,43 mMol (30,6 %)

Insgesamt 1,28 mMol (90,6 %)



VII. Nachweis des komplexgebundenen Diazomethans durch Verdrängung mit Triphenylphosphit

Versuch 8

1,0262 g (1,60 mmol) $[(C_6H_5)_3P]_2NiC_2H_4$ in 40 ccm Toluol wurden bei $-78^\circ C$ mit 2,0 ccm 0,82 M (1,64 mmol) ätherischem Diazomethan versetzt und 15 Std. bei $-78^\circ C$ stehengelassen. Der Reaktionskolben wurde an ein Hochvakuumsystem angeschlossen und anschließend fügte man bei 10^{-4} Torr unter Rühren bei $-78^\circ C$ 10 ccm Triphenylphosphit (aus einem Tropftrichter) hinzu. Das freigewordene Diazomethan wurde in einer mit fl. N_2 gekühlten Falle aufgefangen. Im Kondensat fand man durch Titrieren mit 0,1 N C_6H_5COOH (Verbrauch 3,9 ccm) 0,39 mmol Diazomethan entsprechend 24 % d.Th.

VIII. Verhalten des überschüssigen Diazomethans in Gegenwart des $[(C_6H_{11})_3P]_2NiCH_2N_2$ bei $-78^\circ C$

Versuch 9

Molverhältnis $CH_2N_2 : [(C_6H_{11})_3P]_2NiC_2H_4 = 2,5 : 1$

Der Versuch wurde in der auf S. 55 beschriebenen Apparatur durchgeführt.

2,4202 g (3,70 mmol) $[(C_6H_{11})_3P]_2NiC_2H_4$ in 50 ccm Toluol bzw. 18,2 ccm 0,51 M (9,25 mmol) ätherische Diazomethanlösung wurden vorgelegt. Nachdem beide Lösungen auf $-78^\circ C$ abgekühlt waren, gab man die Diazomethanlösung auf einmal in die gerührte Komplexlösung hinein und beobachtete die Gasentwicklung mit Hilfe der angeschlossenen Gasbürette. Nach Beendigung der Gasentwicklung (49 ccm) wurde eine Gasprobe massenspektrometrisch untersucht.

trisch analysiert (Gesamtgasvolumen 234 Nccm). Gefunden (in Mol%): 1,6 % Äthylen, 0,4 % O₂, 17,6 % N₂ und 80,3 % Argon. Daraus ergibt sich: 41,0 Nccm N₂ - 4 x 0,93 Nccm N₂ = 37,3 Nccm N₂ oder 15,0 % d.Th. (bezogen auf eingesetztes CH₂N₂).

Versuch 10

Molverhältnis CH₂N₂/ [(C₆H₁₁)₃P]₂NiC₂H₄ = 2,5 : 1; -78°C. Dieser Versuch wurde analog Versuch 3 ausgeführt.

Eingesetzt: 1,9124 g (2,95 mMol) [(C₆H₁₁)₃P]₂NiC₂H₄ in 40 ccm Toluol und 9,55 ccm (7,35 mMol) ätherische Diazomethanlösung. Nach 15 Std. wurde überschüssiges Diazomethan durch Destillation im HV entfernt. Im Destillat fand man durch Titrieren mit Benzoesäure 3,75 mMol Diazomethan (Verbrauch 37,5 ccm 0,1 N C₆H₅COOH). Kohlenoxyd eingeleitet; Kohlenoxydaufnahme nach 21 Std.: 90,5 Nccm oder 1,37 Mol CO/Mol Komplex (Diagramm 1, Kurve 5, S. 66). Zusammensetzung des Gases im Reaktionskolben (Gasinhalt bei -78°C 177 Nccm) nach Carbonylierung (in Mol%): 0,7 % O₂, 87,7 % CO, 11,5 % N₂.

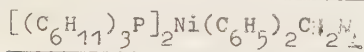
Stickstoff aus Diazomethan: 20,4 Nccm - 4 x 1,24 Nccm = 15,4 Nccm N₂.

Das verdrängte Diazomethan verbrauchte 13,0 ccm 0,1 N C₆H₅COOH entsprechend 1,3 mMol CH₂N₂. Für den Fall der Bildung eines 1:1 Nickel-Diazomethan-Komplexes sollten von den insgesamt 7,35 mMol CH₂N₂, 2,95 mMol komplexiert werden und 4,40 mMol im Überschuß bleiben.

Gefunden wurde im Komplex: 1,3 mMol (als CH₂N₂) + 0,69 mMol (als N₂) = 1,99 mMol (67 % d.Th.)

und im Überschuß 3,75 mMol CH₂N₂ (85 % d.Th.).

IX. Thermische Zersetzung von $[(C_6H_{11})_3P]_2NiCH_2N_2$ und



Die Versuche 11 und 12 wurden in der auf Seite 58 beschriebenen Apparatur durchgeführt.

Versuch 11: Molverhältnis $CH_2N_2 / [(C_6H_{11})_3P]_2NiC_2H_4 = 1 : 1$

1,5327 g (2,36 mmol) $[(C_6H_{11})_3P]_2NiC_2H_4$ in 40 ccm Toluol bzw. 5,5 ccm 0,43 M (2,36 mmol) ätherische Diazomethanlösung wurden vorgelegt. Nachdem beide Lösungen auf $-78^\circ C$ gebracht waren, gab man die Diazomethanlösung auf einmal in die gerührte Komplexlösung hinein und beobachtete die Gasentwicklung mit Hilfe der Bürette. Innerhalb 4 Std. entwickelten sich 7,5 N ccm Gas. Eine Gasprobe aus dem Reaktionsgefäß (Gesamtgasvolumen 125 Nccm) wurde massenspektrometrisch untersucht. Gefunden (in Mol%): 1,3 % Äthylen, 0,4 % O_2 , 4,5 % N_2 und 93,8 % Argon, das sind: $5,6 \text{ Nccm} - 4 \times 0,5 \text{ Nccm} = 3,6 \text{ Nccm } N_2$ (7 % d.Th.). Die Temperatur wurde nun langsam erhöht. Zwischen $-60^\circ C$ und $-50^\circ C$ begann der Komplex sich zu zersetzen.

Versuch 12: Molverhältnis $(C_6H_5)_2CN_2 / [(C_6H_{11})_3P]_2NiC_2H_5 = 1:1$

Der Versuch wurde analog dem Versuch 11 ausgeführt.

Eingesetzt: 3,6832 g (5,7 mmol) $[(C_6H_{11})_3P]_2NiC_2H_4$ in 60 ccm Toluol und 9,5 ccm 0,6 M Diphenyldiazomethanlösung in Pentan. Bei $-78^\circ C$ war keine Gasentwicklung bemerkbar. Oberhalb $-40^\circ C$ setzt Gasentwicklung ein. Nachdem das System auf $20^\circ C$ gebracht wurde, untersuchte man das Gasgemisch (Gesamtvolumen 216 Nccm). Die Analyse ergab: 5,6 % Äthylen, 0,3 % O_2 , 28,6 % N_2 , 62,4 % Argon; das sind $62 \text{ Nccm} - 4 \times 0,85 \text{ Nccm} = 58,6 \text{ Nccm } N_2$ (92 % d.Th. bez. auf $1/2 N_2/\text{Mol Ni-Komplex}$).

X. Durch Bis(tricyclohexylphosphin)äthylennickel katalysierte Zersetzung von Diazomethan bei 20°C

Versuch 13: Molverhältnis $\text{CH}_2\text{N}_2 / [(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{NiC}_2\text{H}_4 = 1:10$

Der Versuch wurde in der auf Seite 58 beschriebenen Apparatur durchgeführt. Es wurden 0,2690 g (0,41 mMol) Bis(tricyclohexylphosphin)äthylennickel in 30 ccm Toluol bzw. 4,1 ccm 1 N ätherische Diazomethanlösung vorgelegt. Der Hahn (E) wurde zur Gasbürette hin geöffnet, die Quecksilberniveaus ausgeglichen und bei 20°C die Diazomethanlösung zur Lösung des Komplexes gegeben. Die ursprüngliche gelbe Farbe schlug dabei nach braun um. Nach beendeter Gasentwicklung (1 Std.), die mit Hilfe der angeschlossenen Gasbürette beobachtet wurde, kühlte man Gefäß (A) auf -78°C und saugte die in der Reaktionslösung gelösten Gase bei 0,4 Torr in die mit fl. Stickstoff gekühlte Falle (H) ein (30 Min.). Die Kühlfalle (H), deren Volumen bekannt war, wurde mit der Gasbürette verbunden und auf Raumtemperatur erwärmt, so daß man an Hand des im System herrschenden Druckes und Volumens die Gesamtgasmenge ermitteln konnte. Man fand 178 ccm von 270 Torr/20°C entsprechend 58,8 Nccm Gas. Die MS-Analyse des Gases ergab folgende Zusammensetzung (in Mol%): 1,4 % Toluol, 2,9 % Argon, 1,3 % N₂, 59,0 % Äther, 0,3 % Buten, 0,8 % Propen, 9,9 % Äthan, 33,3 % Äthylen, das ist 0,875 mMol Äthylen (0,41 mMol Äthylen ursprünglich gebunden im Komplex), 0,26 mMol Äthan und 0,02 mMol Propen und 0,01 mMol Butene. Die Lösung wurde durch Filtration bei 20°C vom Polymethylen abgetrennt, mit Toluol gewaschen und anschließend das Polymethylen mit 5 N HCl gekocht, um es von dem eingeschlossenen Nickel zu befreien. Nach dem Waschen mit Wasser, Äther und Trocknen im HV bis zu konstantem Gewicht erhielt man 0,0377 g (2,7 mMol) farbloses Poly-

methylen.

Eingesetzt: 4,10 mmol CH_2N_2

CH_2 Gefunden als Polymethylen 2,7 mmol (66,0 %)

CH_2 Gefunden als Äthylen

und Gase 1,34 mmol (32,6%)

Insgesamt 4,04 mmol (98,6%)

mmol CH_2 in Äthylen und Gasen

mmol CH_2 in Polymethylen

$\times 100 = 49,7$

mmol CH_2 in Äthylen und Gasen

mmol eingesetztes Nickel

$= 3,27$

Versuch 14: Molverhältnis $\text{CH}_2\text{N}_2 / [(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{NiC}_2\text{H}_4 = 100 : 1$

Versuch 14 wurde analog dem Versuch 13 ausgeführt.

Eingesetzt: 0,049 g (0,075 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{NiC}_2\text{H}_4$ in 20 ccm Toluol und 7,5 ccm 1 M ätherische Diazomethanlösung. Die Gasentwicklung dauerte 1,5 Std. Die kondensierbaren Gase wurden anschließend während einer Std. in die auf -180°C gekühlte Falle gesaugt. Man erhielt 154 ccm Gas von 110 Torr entsprechend 20,4 N ccm Gas, das laut MS-Analyse (in Mol %) 5,0 % Toluol, 63 % Äther, 0,6 % Buten, 3,7 % Propan (0,032 mmol), 9,7 % N_2 , 0,7 % Äthan und 17,1 % (0,156 mmol) Äthylen enthält. Während einer zweiten Stunde erhielt man beim Absaugen 143 ccm Gas von 25 Torr entsprechend 2,57 Norm. MS-Analyse (in Mol%): 1,1 % Toluol, 54,2 % Äther, 0,6 % Buten, 10,6 % Propan, 1,8 % Äthan, 12,3 % Äthylen, 1,1 % Propan und 2,6 % Argon. Nach der Aufarbeitung erhielt man 0,0891 g (6,37 mmol) farbloses Polymethylen.

Eingesetzt: 7,5 mMol CH_2N_2

Äthylen aus Diazomethan: $0,156 \text{ mMol} - 0,075 = 0,081 \text{ mMol}$

CH_2 als Polymethylen 6,37 mMol (84,9 %)

CH_2 als Äthylen und

Propen 0,17 mMol (2,2 %)

Insgesamt 6,54 mMol (87,1 %)

mMol CH_2 in Äthylen und Propen

$\times 100 \times 2,67$

mMol CH_2 in Polymethylen

mMol CH_2 in Äthylen und Propen

$\times = 2,27$

mMol eingesetztes Nickel

XI. Durch $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{NiC}_2\text{H}_4$ katalysierte Zersetzung von CH_2N_2
bei 20°C in Gegenwart von Cyclohexen

Versuch 15:

Zu 0,2450 g (0,38 mMol) $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{NiC}_2\text{H}_4$ in 15 ccm Toluol gab
 man 1,63 g (20 mMol) Cyclohexen und anschließend 3,75 ccm 1 M
 ätherische Diazomethanlösung hinzu. Nach beendeter Gasentwick-
 lung wurden die Reaktionsprodukte in ÖV destilliert und eine
 Probe gaschromatographisch untersucht. Der Test auf Norcaran
 war negativ.

XII. Durch $[(C_6H_5)_3P]_4Ni$ katalysierte Zersetzung von Diazomethan

Die Versuche von 16 bis 21 wurden in der auf Seite 58 beschriebenen Apparatur durchgeführt.

Versuch 16: Molverhältnis $CH_2N_2 / [(C_6H_5)_3P]_4Ni = 7:1$; $-78^\circ C$

Eingesetzt: 0,4522 g (0,4 mmol) $[(C_6H_5)_3P]_4Ni$ in 30 ccm Toluol bzw. 2 ccm 1,4 M ätherische Diazomethanlösung (2,8 mmol) wurden vorgelegt. Nachdem beide Lösungen auf $-78^\circ C$ gebracht waren, gab man die Diazomethanlösung auf einmal in die gerührte Komplexlösung hinein und beobachtete mit Hilfe der Bürette die Gasentwicklung. Sie dauerte 2 Std. und betrug 75 N ccm Gase. Das gesamte Gasvolumen war 280 ccm. MS-Analyse (in Mol %): 75,7 % Argon, 0,8 % Äthylen, 1,9 % Luft und 21,6 % N_2 ; d.h. 60,8 N ccm N_2 (97 % d.Th.).

Die Versuche 17 bis 21 wurden analog dem Versuch 13 durchgeführt.

Versuch 17: Molverhältnis $CH_2N_2 / [(C_6H_5)_3P]_4Ni = 10:1$; $-78^\circ C$

Eingesetzt: 0,3028 g (0,26 mmol) $[(C_6H_5)_3P]_4Ni$ in 25 ccm Toluol und 1,9 ccm 1,3 M ätherischen Diazomethanlösung (2,5 mmol). Die Gasentwicklung (45 N ccm) dauerte 6 Std. Die kondensierbaren Gase wurden anschließend 1 Std. in die auf $-180^\circ C$ gekühlte Falle gesaugt. Das Kondensat war farblos, d.h. es enthielt kein CH_2N_2 . Beim Auftauen erhielt man 154 ccm Gas von 75 Torr entsprechend 14,1 Nccm. MS-Analyse (in Mol%): 4,4 % Toluol, 0,7 % Benzol, 1,5 % Butan, 1,4 % Äthan, 1,4 % Propen, 4,5 % Luft, 14,6 % Äther und 71,6 % Äthylen ergab; daraus ergibt sich 0,45 mmol Äthylen und jeweils 0,01 mmol Propen und Buten. Die nach der Reaktion mit Diazomethan tiefbraun gefärbte Lösung wurde durch Filtration

bei 20°C von Polymethylen abgetrennt, bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit Toluol gewaschen, und anschließend das Polymethylen mit 5 N HCl gekocht, um es von dem eingeschlossenen Nickel zu befreien.

Nach dem Waschen mit H₂O und Äther und Trocknen im HV bis zum konstanten Gewicht erhielt man 0,0176 g (1,26 mMol CH₂) farbloses Polymethylen. In der salzsauren Lösung fand man durch Titration mit Komplexon 0,0018 g Nickel oder 12 % der eingesetzten Menge.

Eingesetzt: 2,50 mMol CH₂N₂

CH₂ gefunden als Polymethylen 1,26 mMol (50,2 %)

CH ₂ gefunden als Äthylen und Gase	0,97 mMol (39,0 %)
Insgesamt	2,23 mMol (89,2 %)

$\frac{\text{mMol CH}_2 \text{ in Äthylen und Gasen}}{\text{mMol CH}_2 \text{ in Polymethylen}} \times 100 = 77$

$\frac{\text{mMol CH}_2 \text{ in Äthylen und Gasen}}{\text{mMol eingesetztes Nickel}} = 3,76$

mMol eingesetztes Nickel

Versuch 18: Molverhältnis CH₂N₂ / [(C₆H₅)₃P]₄Ni = 100 : 1; -78°C

Eingesetzt: 0,0473 g (0,042 mMol) [(C₆H₅)₃P]₄Ni in 20 ccm Toluol und 4,2 ccm 1 M ätherische Diazomethanolösung. Die Gasentwicklung dauerte 12 Std. Die kondensierbaren Gase wurden anschließend 2 mal 30 min. in die auf -180°C gekühlte Falle abgesaugt. Nach den ersten 30 Min. erhielt man 151 ccm Gas von 45 Torr entsprechend 8,34 Nccm. MS-Analyse (in Mol%): 2,8 % Toluol, 32 % Äther, 0,5 % Propen, 6,9 % Argon, 37,6 % N₂ und 20,2 % Äthylen (0,08 mMol). Nach den zweiten 30 Min. erhielt man 149 ccm Gas von 30

Torr entsprechend 5,4 Nccm (MS-Analyse (in Mol %): 2,2 % Toluol, 32 % Äther, 0,6 % Propen, 0,6 % Propen, 0,6 % O_2 , 5,3 % Äthylen (0,01 mMol) und 56,3 N_2 .

Das Aufarbeiten lieferte 0,0486 g (3,5 mMol) Polymethylen.

Eingesetzt: 4,2 mMol CH_2N_2

CH_2 gefunden als Polymethylen: 3,5 mMol (83,5 %)

CH_2 gefunden als Äthylen: 0,18 mMol (4,3 %)

Insgesamt 3,68 mMol (87,8 %)

$\frac{\text{mMol } CH_2 \text{ in Äthylen}}{\text{mMol } CH_2 \text{ in Polymethylen}} \times 100 = 5,15$

$\frac{\text{mMol } CH_2 \text{ in Äthylen}}{\text{mMol eingesetztes Ni}} = 4,3$

Versuch 19: Molverhältnis $CH_2N_2 / [(C_6H_5)_3P]_4Ni = 2,8:1$; $20^\circ C$

Eingesetzt: 1,5105 g (1,36 mMol) $[(C_6H_5)_3P]_4Ni$ in 30 ccm Toluol und 3 ccm 1,3 M (3,9 mMol) ätherische Diazomethanlösung. Die Gasentwicklung dauerte 4 Std., und die kondensierbaren Gase wurden anschließend 30 Min. in die auf $-180^\circ C$ gekühlte Falle abgesaugt. Erhalten wurden 57 Nccm. MS-Analyse (in Mol%): 8,4 % Äthylen (0,21 mMol), 8,2 % Argon, 3,6 % Butene (0,09 mMol), 3,4 % Propen (0,09 mMol), 70,5 % Äther und 5,6 % Toluol. Aufarbeiten lieferte 0,0289 g (2,06 mMol) Polymethylen.

Eingesetzt: 3,9 mMol CH_2N_2

CH_2 gefunden als Polymethylen: 2,06 mMol (53,0 %)

CH_2 gefunden als Äthylen und Gase: 1,04 mMol (26,7 %)

Insgesamt 3.10 mMol (79,7 %)

$$\frac{\text{mMol CH}_2 \text{ in Äthylen und Gasen}}{\text{mMol CH}_2 \text{ in Polymethylen}} \times 100 = 51,5$$

mMol CH₂ in Polymethylen

$$\frac{\text{mMol CH}_2 \text{ in Äthylen und Gasen}}{\text{mMol eingesetztes Nickel}} = 0,78$$

mMol eingesetztes Nickel

Versuch 20: Molverhältnis CH₂N₂ / [(C₆H₅)₃P]₄Ni = 10:1; 20°C

Eingesetzt 0,1742 g (0,15 mMol) [(C₆H₅)₃P]₄Ni in 40 ccm Toluol

und 1,55 ccm 0,96 M Ätherische Diazomethanlösung (1,48 mMol).

Die Gasentwicklung dauerte 4 Std. Erhalten wurden 26,8 N ccm

Gas. MS-Analyse (in Mol%): 13 % Äthylen, 1,2 % Äthan (0,17 mMol),

0,8 % Buten (0,01 mMol), 70 % Äther, 12,8 % Toluol und 1,6 %

Luft. Aufarbeitung lieferte 0,0139 g (0,95 mMol) Polymethylen.

Eingesetzt: 1,48 mMol Diazomethan

CH₂ gefunden als Polymethylen: 0,95 mMol (67,0 %)

CH₂ gefunden als Äthylen und Buten: 0,38 mMol (25,7 %)

Insgesamt 1,33 mMol (92,7 %)

$$\frac{\text{mMol CH}_2 \text{ in Äthylen und Gasen}}{\text{mMol CH}_2 \text{ in Polymethylen}} \times 100 = 40$$

mMol CH₂ in Polymethylen

$$\frac{\text{mMol CH}_2 \text{ in Äthylen und Gasen}}{\text{mMol eingesetztes Nickel}} = 2,54$$

mMol eingesetztes Nickel

Versuch 21: Molverhältnis CH₂N₂ / [(C₆H₅)₃P]₄Ni = 100:1; 20°C

Eingesetzt: 0,0556 g (0,05 mMol) [(C₆H₅)₃P]₄Ni in 20 ccm Toluol

und 5 ccm 1 M ätherische Diazomethanlösung. Die Gasentwicklung

dauerte 12 Std., die kondensierbaren Gase wurden anschließend

1 Std. in die auf -180°C gekühlte Falle abgesaugt. Erhalten 10,8 Nccm Gas. MS-Analyse: (in Mol%): 7,5 % Toluol, 1,5 % Buten, 5,7 % Propan, 1,2 % Propen (0,01 mMol), 16,1 % Äthylen (0,08 mMol), 5,4 % Argon und 56,6 % Äther.

Aufarbeitung lieferte 0,0590 g (4,2 mMol) Polymethylen.

Eingesetzt 5,0 mMol CH_2N_2

CH_2 gefunden als Polymethylen: 4,2 mMol (84,3 %)

CH_2 gefunden als Äthylen und
Gase: 0,19 mMol (3,8 %)

Insgesamt 4,39 mMol (88,1 %)

$\frac{\text{mMol } \text{CH}_2 \text{ in Äthylen und Gasen}}{\text{mMol } \text{CH}_2 \text{ in Polymethylen}} \times 100 = 4,5$

$\frac{\text{mMol } \text{CH}_2 \text{ in Äthylen und Gasen}}{\text{mMol eingesetztes Nickel}} = 3,8$

Versuch 22: Molverhältnis $\text{CH}_2\text{N}_2 / [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni} = 100:1: 20^{\circ}\text{C}$

Vorgelegt wurde 0,0773 g (0,07 mMol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni}$ in 30 ccm Toluol, 100 ccm 0,073 M Diazomethanlösung wurde tropfenweise in einem Zeitraum von 3,5 Std. und unter Rühren zugegeben. Die Gasentwicklung dauerte weitere 4 Std. Kondensierbare Gase wurden anschließend 1 Std. in die auf -180°C gekühlte Falle abgesaugt. Erhalten 197 ccm Gase von 443 Torr entsprechend 107 Nccm. MS-Analyse (in Mol%): 2,6 % Äthylen (0,12 mMol), 2,4 % Propen (0,1 mMol), 89,5 % Äther, 5,7 % N_2 .

Aufarbeitung lieferte 0,0611 g (4,38 mMol) Polymethylen.

Eingesetzt 7,3 mMol CH_2N_2

CH_2 gefunden als Polymethylen: 4,38 mMol (60,0 %)

CH_2 gefunden als Äthylen und Propen: 0,54 mMol (7,4 %)

Insgesamt: 4,92 mMol (67,4 %)

$\frac{\text{mMol } \text{CH}_2 \text{ in Äthylen und Propen}}{\text{mMol } \text{CH}_2 \text{ in Polymethylen}} \times 100 = 12,6$

mMol CH_2 in Polymethylen

$\frac{\text{mMol } \text{CH}_2 \text{ in Äthylen und Propen}}{\text{mMol eingesetztes Nickel}} = 7,7$

mMol eingesetztes Nickel

Versuch 23: Molverhältnis CH_2N_2 / $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni}$ = 100:1; -78°C

Zwei 2 l-Dreihalskolben wurden über eine Brücke miteinander verbunden und mit je einem Schwanzhahn und Stopfen versehen.

In einem Kolben wurde eine Lösung von 1,9887 g (1,8 mMol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni}$ in 4 ml Toluol und im zweiten 110 ccm 1,69 N (186 mMol) ätherischer Diazomethanolösung vorgelegt. Beide Kolben kühlte man mittels flüssiger Stickstoffs auf -180°C und evakuierte das System eine halbe Stunde mit einer Ölpumpe. Anschließend wurde der Kolben mit der $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni}$ -Lösung unter Rühren mit einem Magnet mit Teflonüberzug auf -78°C erwärmt, während der andere Kolben im Laufe von 5 Std. bis 20°C erwärmt wurde. Auf diese Weise destillierte das Diazomethan langsam in die Komplexlösung. Nach 20 Stdn. saugte man die entstandenen Gase in eine auf -180°C gekühlte Falle von bekanntem Volumen. Man erhielt 577 ccm Gas, das laut MS-Analyse folgende Zusammensetzung (in Mol%) hatte: 17,0 % Äther, 49,5 % N_2 und 33,5 % Äthylen. Polymethylen wurde durch Filtration von der farblosen

Lösung abgetrennt, mit Toluol gewaschen und anschließend mit 5 N HCl gekocht, um es von dem eingeschlossenen Nickel zu befreien. Nach dem Waschen und Trocknen im HV erhielt man 1,9833 g (142 mMol) farbloses Polymethylen.

Eingesetzt: 186 mMol CH_2N_2

CH_2 gefunden als Polymethylen 142 mMol (76,5 %)

CH_2 gefunden als Äthylen 17,2 mMol (9,3 %)

Insgesamt 159,2 mMol (85,8 %)

$\frac{\text{mMol CH}_2 \text{ im Äthylen}}{\text{mMol CH}_2 \text{ im Polymethylen}} \times 100 = 12,1$

$\frac{\text{mMol CH}_2 \text{ im Äthylen}}{\text{mMol eingesetztes Nickel}} = 9,55$

Versuch 24: Molverhältnis $\text{CH}_2\text{N}_2 / [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni} = 127:1; -78^\circ\text{C}$

Versuch 24 wurde analog Versuch 23 durchgeführt.

2,1997 g (1,99 mMol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni}$ und 4,9768 g (19 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ gelöst in 80 ccm Toluol, wurden im Laufe von 5 Std. mit 150 ccm 1,69 N (253 mMol) ätherischer Diazomethanlösung umgesetzt. Nach beendeter Reaktion (24 Std.). Man erhielt 678 N ccm Gas, das lt. MS-Analyse (in Mol %) sich wie folgt zusammensetzte: 12,6 % Äther, 85,4 % Äthylen und 2,0 % Cyclopropan. Polymethylen wurde von der noch immer tiefbraun gefärbten Lösung getrennt und mit Toluol ausgewaschen. Nach der üblichen Behandlung fand man 2,1339 g (152 mMol CH_2) farbloses Polymethylen. Das Filtrat wurde mit Luft und Säure zersetzt

und auf Nickel analysiert. 55,8 ccm Komplexon-III-Lösung (1 ccm = 0,587 mg Ni) entsprachen 0,55 mMol oder 28,1 % des eingesetzten Nickels.

Eingesetzt: 253 mMol CH_2N_2

CH_2 gefunden als Polymethylen 152 mMol (60,3 %)

CH_2 gefunden als Äthylen und Cyclopropan 53,8 mMol (21,3 %)

Insgesamt 205,8 mMol (81,6 %)

$\frac{\text{mMol } \text{CH}_2 \text{ im Äthylen und Cyclopropan}}{\text{mMol } \text{CH}_2 \text{ im Polymethylen}} \times 100 = 35,3$

mMol CH_2 im Polymethylen

$\frac{\text{mMol } \text{CH}_2 \text{ in Äthylen und Cyclopropan}}{\text{mMol eingesetztes Nickel}} = 27,1$

mMol eingesetztes Nickel

XIII. Verdrängung des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ aus $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni}$

Versuch 25: Molverhältnis $\text{CH}_2\text{N}_2 / [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni} = 140:1$; 20°C

9,9508 g (9,0 mMol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni}$ wurde in einem 4 l-Dreihalskolben (versehen mit Schwanzhahn, KPG-Rührer und Blasenähler) in 250 ccm Benzol gelöst. Zur Komplexlösung wurde 1400 ccm 0,89 M Diazomethanolösung (1250 mMol) in 5 Portionen zugegeben. Nach beendeter Gasentwicklung gewann man durch Destillation im Vakuum 130 mMol Diazomethan zurück. Die schwach gelb gefärbte Lösung befreite man durch Filtration vom Polymethylen. Beim Eindampfen der Lösung kristallisierte $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ aus. Es wurde nochmal aus Äther umkristallisiert. Erhalten wurde 8,43 g (89,5 % d.Th.) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, das durch Mischschmelzpunkt (69°C) und IR-Spektrum identifiziert wurde.

XIV. Reaktionen der Cyclododeka(1,5,9)triennickel-Komplexe mit Diazomethan

Versuch 26: Reaktion von ttt-CDT-Ni mit Diazomethan

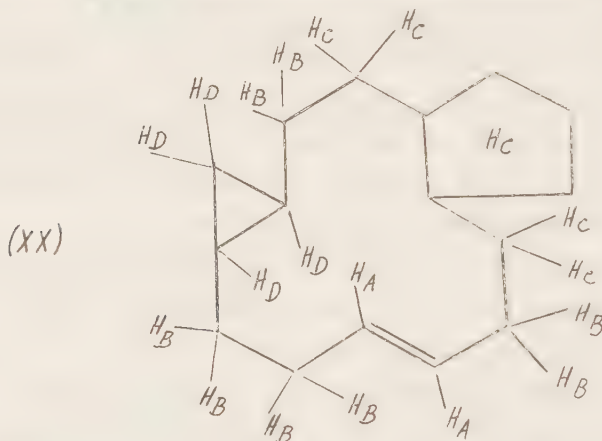
In einer 500 ccm Ampulle mit Schwanzhahn wurden zu 1,45 g (6,60 mmol) ttt-CDT-Ni in 30 ccm Äther bei -78°C und unter Rühren 60 ccm 1,25 N ätherische Diazomethanlösung (75 mmol) tropfenweise zugegeben (Molverhältnis CH_2N_2 : CDTNi = 11 : 1). Bereits nach den ersten Tropfen setzte Nickelausscheidung und Gasentwicklung ein, die nach ca. 20 Min. beendet waren. Anschließend wurde bei Raumtemperatur metallisches Nickel bzw. Polymethylen abfiltriert und die farblose Lösung mit 5 N HCl ausgeschüttelt ⁴⁾, neutral gewaschen, und über CaCl_2 getrocknet. Nachdem der Äther bei Normaldruck abdestilliert war, destillierte man den flüssigen Rückstand im HV bei einer Badtemperatur von 130°C ab. Das Destillat (0,9994 g) hatte lt. GC-MS-Kombinationsanalyse folgende Zusammensetzung (Tabelle 6):

Tabelle 6

Peak Nr.	GC (Gew.%)	Molekül-Peak	Zuordnung	Ausbeute in % bez. auf eingesetztes CDTNi
1.	0,5		-	
2.	26,0		ttt-CDT	24,2
3.	0,6		-	
4.	1,3		-	
5.	9,3	176	Bicyclo(10,0,1)tridecadien-4,8	8,0
6.	4,1		-	
7.	42,4	204	Bicyclo(10,0,3)pentadecadien-4,8	31,5
8.	2,1		-	
9.	11,0	218	Tricyclo(11,0,3,0 ^{4,6})-hexadecen-9	7,65
10.	2,7			

⁴⁾ Wie B. Bogdanovic feststellte, enthält das Reaktionsprodukt kleine Mengen stickstoffhaltiger Verbindungen.

Die Komponenten der Peaks 5 und 7 stimmten in ihren Retentionszeiten und MS-Spektren mit den bereits isolierten Verbindungen, Bicyclo(10,0,1)-tridecadien-(4,8) und Bicyclo(10,0,3)pentadecadien(4,8) überein. Die Verbindung 9 wurde aus dem Gemisch gaschromatographisch an einer gepackten Säule (S. M.) abgetrennt und in 98 % Reinheit isoliert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, 20°C in CCl_4) wird folgendermaßen interpretiert:



Protonen	<u>2 H_A</u>	<u>8 H_B</u>	<u>12 H_C</u>	<u>4 H_D</u>
δ / ppm /	4,63	7,95	8,54	9,64-9,93
Intensitäts- verhältnis	1,8	7,3	12,3	4,6

Aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ wurde der Verbindung 9 die Struktur eines Tricyclo(11,0,3,0^{4,6}) hexadecen-9 (XX) zugeordnet.

Versuch 27: Reaktion von tto-CDT-Ni mit Diazomethan

In einer 500 cm Ampulle mit Schwanzhahn wurden zu 5,50 g (21,5 mmol) $\text{Ni}(\text{acac})_2$ und 3,97 g (24,5 mmol) tto-CDT in 50 cm Äther bei -20°C 1,9 cm (13,8 mmol) Aluminium-triäthyl (gelöst in

10 cm Äther) unter Rühren zugetropft. Nach 5-stündigem Rühren bei 0°C kühlte man die Lösung auf -78°C und filtrierte von $\text{Al}(\text{Ac})_3$ und metallischem Nickel ab. Das Filtrat wurde bei -78°C in einer 1 l-Ampulle mit 250 cm 1,18 M etherischer Diazomethanlösung umgesetzt. Die farblose Lösung wurde anschließend von metallischem Nickel bzw. Polymethylen abfiltriert und das Filtrat mit 5 N HCl ausgeschüttelt, neutral gewaschen, und über CaCl_2 getrocknet. Im Polymethylen fand man 0,557 g Nickel. Nachdem der Äther bei Normaldruck abdestilliert war, destillierte man den flüssigen Rückstand im HV bei einer Badtemperatur von 130°C. Nach der Aufarbeitung analog dem Versuch 26 erhielt man 3,3277 g eines Kohlenwasserstoffgemisches, das sich laut GC-MS-Kombinationsanalyse folgendermaßen zusammensetzt (Tabelle 7):

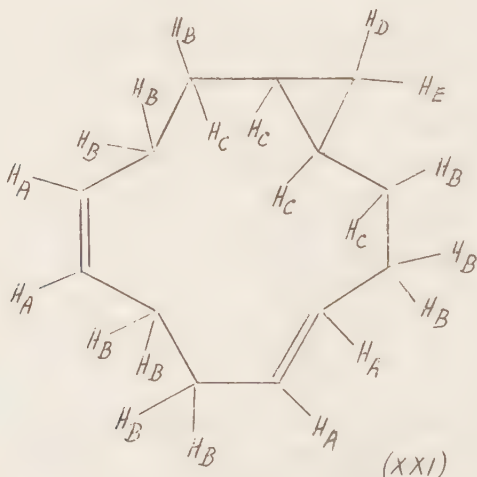
Tabelle 7

Peak Nr.	GC (Gew.%)	Mole- Zuordnung kühl- Peak	Ausbeute in % bez.auf eingesetztes CDT-Ni
1.	1,6	Äther	
2.	1,7	Mehrere Peaks	
3.	1,8	ttt-CDT	
4.	41,9	ttc-CDT	
5.	2,8	-	
6.	5,9	tcc-CDT	
7.	1,8	-	
8.	0,2	-	
9.	24,7	174 Bicyclo(10,0,3)trideca- dien-4,8	49,7
10.	2,7	Mehrere Peaks	
11.	2,4	-	
12.	2,0	Mehrere Peaks	
13.	0,5	204 -	7,8
14.	4,5	218 -	
15.	5,1	220 -	8,2
16.	0,1	-	

Die Verbindung 9 wurde präparativ gaschromatographisch (S. 91) in 99 %iger Reinheit isoliert. Das HNMR-Spektrum (60 MHz, 20°C) wird folgendermaßen zugeordnet:

Protonen	4 H _A	10 H _B	4 H _C	1 H _D	1 H _E
δ (ppm)	4,66	7,91	9,40	9,66	9,89
Intensitäts- verhältnis	3,9	10,2	5,9		

IR-Spektrum (in CCl₄) zeigte charakteristische Banden bei:
 3050 cm⁻¹ (Cyclopropanring), 1655 cm⁻¹ (C=C), 960 cm⁻¹
 ($\begin{smallmatrix} \text{H} & & \diagup \\ & \text{C}=\text{C} & \diagdown \\ & \text{H} & \end{smallmatrix}$), 690 cm⁻¹ ($\begin{smallmatrix} & \diagup & \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & \diagdown & \end{smallmatrix}$).



Aufgrund des MS-, IR- und ¹H-NMR-Spektrums wurde die Verbindung 9 die Struktur eines Bicyclo(10,0,1)tridecadien(4-cis,8-trans) zugeordnet.

Versuch 28: Reaktion von tcc-CDT-Ni mit Diazomethan

Versuch 28 wurde analog dem Versuch 27 ausgeführt. In einer 500 ccm Ampulle wurden zu 5,40 g (21 mmol) $\text{Ni}(\text{acac})_2$ und 3,70 g (23 mmol) tcc-CDT in 40 ccm Äther bei -20°C 2 ccm (14,7 mmol) Aluminiumtriäthyl (in 10 ccm Äther) unter Rühren zugetropft. Nach fünfstündigem Rühren bei 0°C kühlte man das System auf -78°C und filtrierte nach 3 Std. von dem ausgeschiedenen $\text{Al}(\text{Ac})_3$ bzw. Nickel ab. Das Filtrat wurde bei -78°C mit 250 ccm 1,18 M (295 mmol) ätherischem Diazomethan umgesetzt. Nach Aufarbeitung analog dem Versuch 26 erhielt man 4,6042 g eines Kohlenwasserstoffgemisches, das laut GC-MS-Kombinationsanalyse folgende Zusammensetzung hat (Tabelle 8):

Tabelle 8

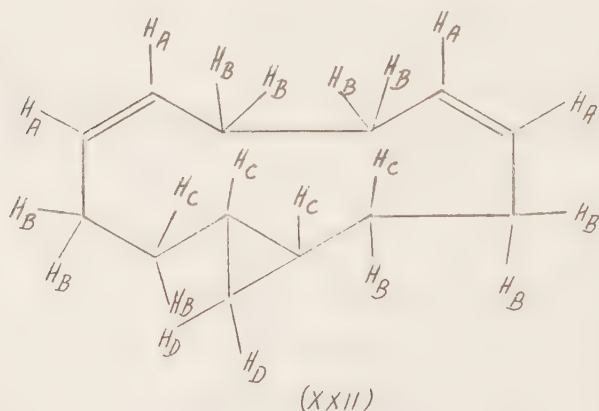
Peak Nr.	GC (Gew.%)	Molekül Peak	Zuordnung	Ausbeute in % bez. auf eingesetztes ttc-CDT-Ni
1.	0,3		Äther	
2.	1,0		mehrere Peaks	
3.	0,4		ttt-CDT	
4.	15,5		ttc-CDT	
5.	2,6		-	
6.	51,0		tcc-CDT	
7.	2,5		-	
8.	0,9		mehrere Peaks	
9.	2,1		-	
10.	15,3	176	Bicyclo(10,0,1)tri- decadien-4,8	21,6
11.	0,4		-	
12.	1,5		-	
13.	2,3		-	
14.	0,7		-	
15.	0,3		-	
16.	1,3		-	
17.	0,2		mehrere Peaks	
18.	0,1		-	
19.	1,0		-	
20.	0,8		-	

Die Verbindung 10 wurde präparativ gaschromatographisch (S. 9) in 95 %iger Reinheit isoliert.

Das ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, in CCl_4 , bei 20°C) wird wie folgt interpretiert:

Protonen:	<u>4 H_A</u>	<u>10 H_B</u>	<u>4 H_C</u>	<u>2 H_D</u>
τ (ppm)	4,76	7,88	9,49	9,93
Intensitäts- verhältnis	4,1	10,4	3,8	1,7

Das IR-Spektrum (in CCl_4) zeigte charakteristische Banden bei: 3060 cm^{-1} (Cyclopropanring), 1655 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) und 715 cm^{-1} ($\begin{smallmatrix} \diagup & \text{C}=\text{C} & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{smallmatrix}$).



Aufgrund des ^1H -NMR-, IR- und Massenspektrum wurde der Verbindung 10 die Struktur eines Bicyclo(10,0,1)tridecadien-(4-cis, 8-cis) zugeordnet (XXII).

Versuch 29: Reaktion von ccc-CDT-Ni mit Diazomethan

Zur Herstellung von ccc-CDT-Ni gab man zu 1,9 g (8,15 mMol) ttt-CDT-Ni in 30 ccm Äther bei -78°C , 1,53 g (9,45 mMol) ccc-CDT hinzu und ließ den Ansatz 3 Std. bei Raumtemperatur rühren, wobei die Farbe der Lösung von rot nach gelb umschlug.

Bei Kühlen der Lösung auf -78°C kristallisierte das ccc-CDT-Ni in gelben Nadeln aus. Zu dieser Suspension gab man bei -78°C 130 ccm 1,25 M ätherischer Diazomethanlösung (163 mMol) portionsweise hinzu. Nach Beendigung der Gasentwicklung arbeitete man wie im Versuch 2 weiter auf. Man erhielt 2,6124 g flüssiges Reaktionsprodukt, das sich laut GC-MS-Kombinationsanalyse wie folgt zusammensetzt (Tabelle 9):

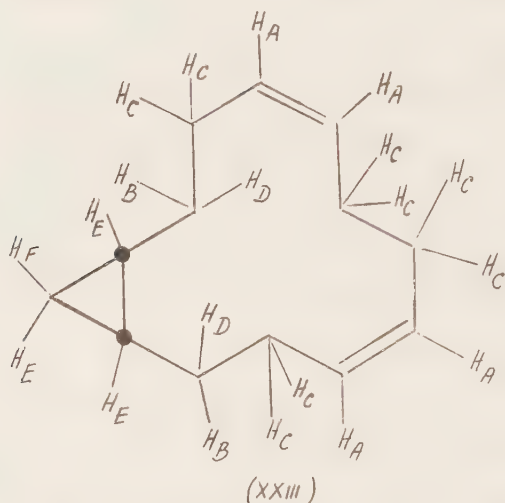
Tabelle 9:

Peak Nr.	GC (Gew.%)	Molekül Peak	Zuordnung	Ausbeute in % bez. auf eingesetztes ccc-CDT-Ni
1.	0,3		mehrere Peaks	
2.	49,2		ttt-CDT	
3.	0,4		-	
4.	45,5		ccc-CDT	
5.	0,4		-	
6.	0,2		mehrere Peaks	
7.	4,0	176	Bicyclo(10,0,1)tri-decadien-4,8	7,2

Die Verbindung 7 wurde präparativ gaschromatographisch (S. 92) in 98 %iger Reinheit isoliert.

Das ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz, in CCl_4 , bei 20°) wird folgendermaßen zugeordnet:

Protonen	<u>4 H_A</u>	<u>2 H_B</u>	<u>8 H_C</u>	<u>2 H_D</u>	<u>3 H_E</u>	<u>1 H_F</u>
δ (ppm)	4,48	7,42	7,91	8,89	9,41	10,17
Intensitäts- verhältnis	4,4	2,3	7,9	4,8		0,9



Aufgrund des ^1H -NMR- und MS-Spektrums wurde der Verbindung 7 die Struktur eines Bicyclo(10,0,1)tridecadiens (4-cis, 8-cis) zugeordnet (XXIII).

Reaktion von Tris(bicyclo(2,1,2)hepten-2-nickel mit CH_2N_2

Versuch 30:

In einer 1 l Ampulle mit Schwanzkahn wurden 0,90 g (4,05 mmol) ttt-CDT-Ni in 30 ccm Äther suspendiert und bei -78°C 2,6849 g (28,6 mmol) Bicyclohepten hinzugefügt. Die Mischung rührte man anschließend bei -30°C 5 Std. und kühlte wieder auf -78°C , wobei sich das Tris(bicyclohepten)nickel kristallin abschied. In diese Suspension gab man portionsweise 305 ccm 1 M (305 mmol)

ätherischer Diazomethanolösung (Molverhältnis $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Komplex} = 75 : 1$) hinzu. Die Reaktion (Gasentwicklung) dauerte 10 Std. Die Aufarbeitung analog Versuch 26, lieferte 3,31 g eines Kohlenwasserstoffgemisches, das sich laut GC-MS-Analyse wie folgt (Tabelle 10) zusammensetzt:

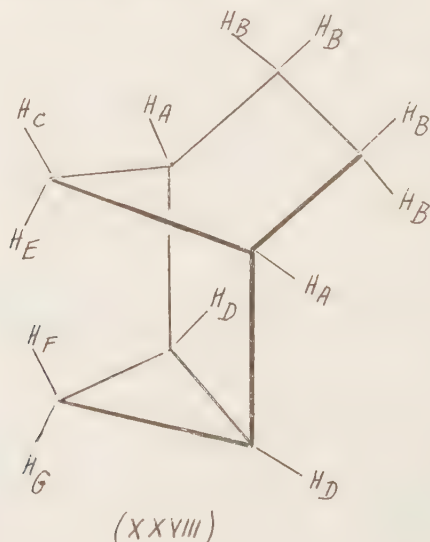
Tabelle 10

Peak Nr.	GC (Gew.%)	Molekül Peak	Zuordnung	Ausbeute in % bez. auf eingesetzten Ni-Komplex
1.	4,6		4 Peaks	
2.	38,0		Bicyclohepten	
3.	1,8	94	aus Bicyclohepten	
4.	0,1	94	2 Peaks	
5.	1,0	122	-	
6.	16,3	108	Tricyclo(3,2,1,0 ^{2,4}) Octan	41 %
7.	3,3	136	aus Bicyclohepten	
8.	1,8	110	-	
9.	0,1	92	-	0,8 %
10.	0,6	136	-	0,8 %
11.	5,5	150	-	7,3 %
12.	1,6	150	-	
13.	12,5		ttt-CDT	
14.	0,5		-	
15.	1,0		Bicyclo(10,0,1)tri- decadien(4,8)	4,4 %
16.	0,1		-	
17.	1,2		-	
18.	1,3		-	
19.	5,5		Bicyclo(10,0,3)penta- decadien(4,8)	22 %
20.	0,6		-	
21.	0,4		-	
22.	1,0		-	
23.	0,1		-	
24.	0,6		-	

Die Peaks 15 und 19 stimmten in der Retentionszeit mit schon isoliertem Bicyclo(10,0,1)tridecadien(4,8) und Bicyclo(10,0,3)-pentadecadien(4,8) überein. Die Verbindung 6 wurde präparativ gaschromatographisch (S. 54) in 98 %iger Reinheit isoliert. Das ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz, in CCl_4 , bei 20°C) wird wie folgt interpretiert:

Protonen:	<u>2 H_A</u>	<u>4 H_B</u>	<u>1 H_C</u>	<u>2 H_D</u>	<u>1 H_E</u>	<u>1 H_F</u>	<u>1 H_G</u>
δ (ppm)	7,81	8,70	9,11	9,39	9,50	9,73	10,15
Intensitäts- verhältnis	1,9	4,0	1,0	2,9		1,0	1,0

Aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums wurde der Verbindung 6 die Struktur eines Tricyclo(3,2,1,0^{2,4})octans mit Cyclopropanring in exo-Stellung zugeordnet (XXVIII)



XVI. Reaktion von Diazomethan mit Bis(π -allyl)nickel bei 20°C

Versuch 31:

Die Reaktion wurde in einem 6 l-Dreihalskolben, der mit einem Flügelrührer versehen war, durchgeführt. Zu 29,36 g (0,21 Mol) Bis(π -allyl)nickel in 800 ccm Äther wurden unter Rühren innerhalb von 1 Std. 1850 ccm einer 1,22 M (2,265 Mol) ätherischen Diazomethanlösung bei 20°C zugegeben. Nach beendeter Gasentwicklung (8 Std.) wurde die Lösung filtriert. Das Filtrat war frei von Nickel. Die Lösung wurde dann auf einer Füllkörperkolonne von der Hauptmenge des Äthers befreit und anschließend der Rest des Äthers an einer 0,5 m langen Drehbandkolonne abdestilliert. Die Destillation des Rückstands im HV lieferte 9,5350 g eines Kohlenwasserstoffgemisches. Das Ergebnis der GC-MS-Analyse dieses Gemisches ist in der Tabelle 3 (Theoretischer Teil S. 44) angegeben. Ein Teil der Probe (1,5126 g) wurde mit Platinoxid in Essigsäure hydriert (20°C, 1 At) und anschließend ebenfalls durch GC-MS-Kombination untersucht (s. Tabelle 3, S. 44).

VII. Reaktion von Bis(π -allyl)nickel mit überschüssigem CH_2N_2 bei -78°C

Versuch 32:

Dieser Versuch wurde analog dem Versuch 31 durchgeführt (78°C). 7,87 g (56,3 mMol) Bis(π -allyl)nickel wurde in 500 ccm Äther vorgelegt und innerhalb 1 Std. mit 480 ccm 1,53 M (735 mMol) Diazomethanlösung versetzt. Die Gasentwicklung dauerte 12 Std. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung filtriert. Das Filtrat war frei von Nickel. Die Aufarbeitung lieferte 4,06 g eines Kohlenwasserstoffgemisches, das mit Hilfe der GC-MS-Kombination untersucht wurde (Tabelle 5 S. 50).

Bedingungen bei den GC-Analysen der

Versuche 26, 27, 28, 29

Dimension der Säule	25 m, ϕ 0,025 mm
Stationäre Phase	Api zon M
Temperatur	150 °C
Trägergas	Argon
Detektor	FID

Versuch 30

Dimension der Säule	3 m, ϕ 2,7 mm
Stationäre Phase	Api:zon M
Temperatur	50 - 240 °C
Trägergas	Argon
Detektor	FID

Versuche 31 und 32

Dimension der Säule	100 m, ϕ 0,025 mm
Stationäre Phase	Squalan
Temperatur	70 °C
Trägergas	Argon/1,2 Atü
Detektor	FID

Literaturverzeichnis

1. C. Rüchard und G.N. Schrauzer
Ber. 93, 1840 - 8 (1960)
2. G. Wilke, E.W. Müller und M. Kröner
Angew. Chem. 73, 33 - 4 (1961)
3. G. Wilke und G. Herrmann
Angew. Chem. 74, 693 (1962)
G. Herrmann Dissertation, TH Aachen 1963
4. G. Wilke, B. Bogdanović und M. Kröner
Liebigs Ann. Chem. 699, 1 - 23 (1966)
E. Bogdanović, Dissertation, TH Aachen 1963
5. A.D.Allen und C.V. Senoff
Chem. Communications 24, 621-2 (1965)
6. G. Wittig und K. Schwarzenbach
Liebigs Ann. Chem. 650, 1-20 (1961)
7. H. Meerwein
Angew. Chem. 60, 78 (1948)
8. I. Harris
J. Polymer Science 8, 353 (1952)
G. D. Buckley, L.H. Grass und N.H. Ray
J. Amer. Chem. Soc. 75, 931 -2 (1953)
9. S.W. Kantor und R.C. Osthoff
J. Amer. Chem. Soc. 75, 931 - 2 (1953)
10. F. Mango und I. Dworetzki
J. Amer. Chem- Soc. 88, 1654 - 7 (1966)

11. L. Hellerman und M.D. Newman
J. Amer. Chem. Soc. 54, 2859 - 69 (1932)
12. H. Hoberg
Angew. Chem. 73, 114 (1961); Liebigs Ann.Chem.656,1-13 (1962)
Liebigs Ann. Chem. 695, 1 - 15 (1965)
13. D. Seyferth
Chem. Rev. 1955, 1155
14. J. Goubeau und K.H. Rohwedder
Liebigs Ann. Chem. 604, 168 - 78 (1957)
15. P.W. Jolly und K. Jonas
Angew. Chem. 80, 705 (1968)
16. P. Heimbach
Angew. Chem. 76, 586 (1964)
17. H. Schott
Dissertation, TH Aachen 1965
18. K. Jonas,
Dissertation, Bochum 1968
19. W.H. Mc Fadden
Advances in Chromatography, 4, 265 - 332 (1967)
Marcel Decker, Inc, New York
20. G. Wilke und A. Jamamoto, unveröffentlicht
21. G. Wilke und Mitarbeiter
Angew. Chem. 78, 157 - 72 (1966)
W. Keim, Dissertation, TH Aachen 1963
22. H. Ditrich und R. Uttech
Z. Krist. 122, 112 (1965)

23. H. Bönemann, B. Bogdanović und G. Wilke
Angew. Chem. 79, 817 - 8 (1967)
24. H. Bönemann,
Dissertation, TH Aachen (1967)
25. B. Bogdanović, H. Bönemann und G. Wilke
Angew. Chem. 78, 591 - 2 (1966)
26. H. Bönemann, B. Bogdanović, D. Uvalić, G. Schomburg
und G. Wilke
IV. Intern. Conference on Organometallic Chemistry
Bristol 1969
27. E. Kováts,
Helv. Chim. Acta 41, 1915 (1958)
28. G. Schomburg, unveröffentlicht
29. M.C. Girmons, P.B. Richardson und C.R. Durett
In: Gas Chromatography (R.P.W.Scott, ed) S.211
London : Butterworth
30. D. Henneberg und G. Schomburg, unveröffentlicht
31. F. Arndt und J. Amende
Angew. Chem. 43, 444 - 6 (1930)
32. H. Staudinger, Eug. Anthes und F. Pfenninger
Ber. 49, 1928 - 34 (1936)

L e b e n s l a u f

Am 23. Juni 1938 wurde ich in Paris als Sohn des Dr.jur. Radivos Uvalić und seiner Ehefrau Zlata, geb. Cvitanić, geboren. Von 1947 bis 1950 besuchte ich die Volksschule in Beograd. Anschließend wechselte ich auf das Realgymnasium in Beograd über, wo ich die Reifeprüfung ablegte.

Von 1959 an studierte ich Chemie an der Naturwissenschaftlichen Fakultät Beograd und legte die Diplom-Prüfung im Jahre 1965 ab.

Seit dem 20. Januar 1966 bin ich am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr, unter Leitung von Herrn Professor Dr. Günther Wilke, mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beschäftigt.

